



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Materiales nanoestructurados de zirconia: Materiales densos y compositos con nanotubos de carbono (NTC)

Tesista: Sofía Gómez

Director: Esteban F. Aglietti

Codirector: Gustavo Suárez

Año: 2018

RESUMEN

El óxido de zirconio o zirconia (ZrO_2) es un material que, por su versatilidad, abarca un amplio campo de aplicación, desde los cerámicos estructurales como los refractarios; a los biomateriales y las celdas de combustibles como materiales funcionales. La versatilidad de la zirconia se debe a que presenta diferentes estructuras cristalinas y cada una de ellas tiene propiedades propias que se diferencian de las demás. Al dopar la zirconia con 8 mol% de ytria, esta desarrolla una estructura cúbica a temperatura ambiente en la que se promueve una mejora en la conductividad iónica, sin embargo, las propiedades mecánicas de este material presentan ciertas desventajas frente a materiales de zirconia tetragonal (3YZ), y en especial, este material exhibe una tenacidad a la fractura mucho menor además de un importante crecimiento de grano.

En los últimos años, ha habido un gran interés en el desarrollo de materiales cerámicos que contengan nanotubos de carbono con el fin de generar una mayor resistencia y tenacidad a la fractura (K_{Ic}) para aplicaciones estructurales.

Los nanotubos de carbono (NTC) tienen alta superficie específica y presentan excelentes propiedades mecánicas y de conductividad. Debido a estas propiedades es que se ha intentado producir materiales cerámicos en los que los NTC actúen como refuerzo dentro de la matriz cerámica. No obstante la incorporación de estas fibras al material cerámico para producir alguna mejora requiere una fuerte unión entre las partículas de la matriz y los NTC. La heterocoagulación electrostática se postula como un método efectivo para producir una buena dispersión de los NTC en la matriz cerámica y además, mediante este método se producen una fuerte interacción entre los NTC y la matriz cerámica, aportando al anclaje de los tubos en la matriz y por lo tanto, potenciando el refuerzo del compuesto.

El objetivo de esta tesis es aportar conocimiento acerca del efecto que tiene la adición de una pequeña cantidad de nanotubos de carbono (1% p/p) en una matriz de zirconia cúbica, analizando diversas propiedades de los materiales compuestos y comparándolos con el material formado solamente por zirconia.

En una primera etapa se realizará la caracterización de las materias primas: zirconia y nanotubos de carbono (Capítulo 4). Luego, se estudiarán las propiedades texturales y mecánicas de los materiales sinterizados en forma convencional de zirconia monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) y dopada con 3 y 8 mol% de Y_2O_3 , 3YZ y 8YZ, respectivamente; y en particular, se caracterizarán materiales de 8YZ sinterizados por dos vías alternativas: sinterización en dos pasos y *spark plasma sintering* (SPS) (Capítulo 5). En una segunda etapa, se abordará la funcionalización de los NTC mediante un tratamiento ácido a diferentes temperaturas (Capítulo 6). En la etapa final de esta tesis se estudiarán los materiales conformados por 8YZ y 1% p/p de NTC, procesados mediante heterocoagulación electrostática (Capítulo 7). Se profundizará el estudio sobre el efecto que tiene la introducción de NTC en la dureza Vickers (H_v) y tenacidad a la fractura (K_{Ic}) medidas por el método de indentación, la dureza y el módulo de elasticidad obtenidas por microindentación, y la resistencia a la flexión del composito 8YZ-NTC, en conjunto con un análisis de la resistencia al desgaste que presentan estos compositos.

Índice

RESUMEN	1
1 Introducción, objetivos y metodología.....	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo general	4
1.2.2. Objetivos particulares	4
1.3. Enfoque metodológico	5
2 Antecedentes	9
2.1. Materiales cerámicos nanoestructurados	9
2.2. Materiales de zirconia	10
2.2.1. Estructura de la zirconia.....	10
2.2.2. Transformación martensítica de la zirconia	11
2.2.3. Aumento de tenacidad por transformación	12
2.2.4. Estabilización de la zirconia.....	14
2.2.5. Aplicaciones	14
2.3. Nanotubos de Carbono (NTC).....	16
2.3.1. Estructura de los nanotubos de carbono.....	16
2.3.2. Síntesis de nanotubos de carbono	20
2.3.3. Propiedades de los NTC	21
2.3.4. Aplicaciones	22
2.4. Materiales compuestos de zirconia y nanotubos de carbono.....	23
2.4.1. Procesamiento de composites con NTC.....	23
2.4.2. Efecto de los NTC en las propiedades mecánicas	26
2.4.3. Propiedades tribológicas.....	27
2.5. Actualidad de los composites cerámicos reforzados con carbono	29

3	Técnicas de caracterización y métodos de procesamiento	31
3.1.	Caracterización de materias primas	31
3.1.1.	Difracción de rayos X (DRX)	31
3.1.2.	Microscopía de electrónica de barrido (MEB).....	32
3.1.3.	Estimación del diámetro equivalente de los polvos de zirconia	33
3.1.4.	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	34
3.1.5.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	34
3.1.6.	Espectroscopía Raman	35
3.1.7.	Potencial zeta	36
3.1.8.	Microscopía electrónica de Transmisión (MET).....	38
3.2.	Métodos de procesamiento.....	38
3.2.1.	Tratamiento ácido (sulfonítrico) de NTC.....	38
3.2.2.	Heterocoagulación.....	39
3.2.3.	Prensado uniaxial.....	41
3.2.4.	Molino planetario	41
3.2.5.	Sinterización	42
3.3.	Caracterización de materiales	48
3.3.1.	Método de Arquímedes para medición de densidad y porosidad.....	48
3.3.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	49
3.3.3.	Tamaño de grano mediante imágenes MEB	50
3.3.4.	Dureza Vickers	50
3.3.5.	Tenacidad a la fractura.....	51
3.3.6.	Dureza y módulo de elasticidad por microindentación.....	52
3.3.7.	Resistencia a la flexión.....	53
3.3.8.	Dilatometría.....	54
3.3.9.	Desgaste	54
4	Materias primas.....	57
4.1.	Introducción	57
4.2.	Zirconia monoclinica, tetragonal y cúbica	58
4.2.1.	Caracterización de los polvos m-ZrO ₂ , 3YZ y 8YZ.....	58
4.3.	Nanotubos de carbono multicapa	61
4.3.1.	Caracterización de a-NTC.....	62
4.4.	Conclusiones parciales.....	66

5	Estudio de la sinterización de la zirconia.....	69
5.1.	Introducción	69
5.2.	Sinterización Convencional	71
5.2.1.	Difracción de rayos X (DRX)	72
5.2.2.	Densidad y porosidad	74
5.2.3.	Microestructura y tamaño de grano.....	76
5.2.4.	Comportamiento mecánico	79
5.2.5.	Correlación de la microdureza Vickers con las características texturales	82
5.3.	Sinterización en dos pasos (SDP) de 8YZ.....	85
5.3.1.	Densidad y porosidad	87
5.3.2.	Microestructura y tamaño de grano.....	89
5.3.3.	Dureza Vickers (Hv)	91
5.4.	Sinterización por <i>spark plasma sintering</i> (SPS) de 8YZ	92
5.4.1.	Densidad y porosidad	93
5.4.2.	Dureza Vickers (Hv)	94
5.4.3.	Microestructura y tamaño de grano.....	95
5.5.	Estudio de la sinterización de 8YZ a partir de la Curva Maestra de Sinterización (CMS)	97
5.5.1.	Desarrollo y formulación de la Curva Maestra de Sinterización (CMS).....	98
5.5.2.	Estimación de la energía de activación aparente	100
5.5.3.	Obtención de la Curva Maestra de Sinterización (CMS)	101
5.6.	Conclusiones parciales.....	104
6	Tratamiento ácido (sulfonítrico) de nanotubos de carbono multicapa.....	107
6.1.	Introducción	107
6.2.	Caracterización de NTC funcionalizados	108
6.2.1.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	108
6.2.2.	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	111
6.2.3.	Espectroscopía Raman	113
6.2.4.	Potencial zeta	115
6.2.5.	Difracción de rayos X (DRX)	117
6.2.6.	Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	118

6.3.	Conclusiones Parciales	120
7	Compositos ZrO₂ – NTC	123
7.1.	Introducción	123
7.2.	Preparación de los compositos	127
7.3.	Caracterización de los polvos heterocoagulados	128
7.3.1.	Difracción de rayos X (DRX)	128
7.3.2.	Distribución de tamaño de partícula	129
7.3.3.	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	129
7.4.	Sinterización en spark plasma sintering (SPS).....	130
7.5.	Caracterización de los compositos sinterizados en SPS	131
7.5.1.	DRX	131
7.5.2.	Espectroscopía Raman	131
7.5.3.	Densidad y porosidad	132
7.5.4.	Microestructura y tamaño de grano.....	133
7.5.5.	Dureza Vickers (Hv)	135
7.5.6.	Tenacidad a la fractura por el método de indentación (K _{Ic}).....	136
7.5.7.	Microindentación: Dureza Vickers (Hv*) y módulo elasticidad (E)	137
7.5.8.	Resistencia a la flexión.....	139
7.5.9.	Resistencia al desgaste	139
7.5.10.	Resumen de las propiedades obtenidas.....	147
7.6.	Efecto de la temperatura de tratamiento en las propiedades finales del material: Compositos 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130	149
7.6.1.	Caracterización de los compositos 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130	149
7.7.	Efecto de la molienda en los polvos de 8YZ y los compositos 8YZ-NTC	153
7.7.1.	Distribución de tamaño de partícula	153
7.7.2.	Espectroscopia Raman de los polvos heterocoagulados	154
7.8.	Conclusiones parciales.....	156
8	Conclusiones finales.....	159
	Referencias	163

Apéndice I	181
Apéndice II.....	182
Apéndice III	183
Apéndice IV.....	184

Capítulo 1

Introducción, objetivos y metodología

1.1. Introducción

Los materiales cerámicos se pueden definir como “un material sólido, no metálico e inorgánico” (Kingery W.D. et al., 1961). Las aplicaciones de estos materiales van desde ladrillos y azulejos hasta componentes electrónicos y magnéticos. La utilidad de un producto cerámico depende de su microestructura y composición química, que determinan sus propiedades (Carter and Norton, 2007). En la actualidad pueden encontrarse materiales cerámicos como óxidos de metales (ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , etc.), carburos (TiC , ZrC , SiC , etc.), nitruros (SiN_3 , BN , etc.), entre otros. Los enlaces químicos en un cerámico generalmente son covalentes y/o iónicos, lo que da como resultado propiedades exclusivas en comparación con materiales metálicos, tales como alto punto de fusión, alta estabilidad química y alto módulo elástico, lo que da como resultado una alta dureza (Melk, L., 2016).

Sin embargo, debido a la estructura cristalina rígida que presentan estos materiales no permiten la movilidad de las dislocaciones conduciendo a la fractura frágil y a una baja tenacidad a la fractura. Esto último se presenta como un inconveniente en los materiales cerámicos y limita su uso como materiales estructurales (Richerson et al., 2005). Por ello se ha puesto especial atención en mejorar la tenacidad de los materiales cerámicos.

El óxido de zirconio o zirconia (ZrO_2) abarca un amplio campo de aplicación que va desde los cerámicos estructurales como los refractarios, a los biomateriales y las celdas de combustibles como materiales funcionales (Suárez et al., 2013a; Zender et al., 1990). La versatilidad de la zirconia se debe a que presenta diferentes estructuras cristalinas estables en diferentes rangos de temperatura, pero que además, se pueden estabilizar a temperatura ambiente si se dopan con diferentes cationes. Estos cationes estabilizan las fases que son estables a altas temperaturas, para que lo sean a temperatura ambiente. Cada una de estas estructuras tiene propiedades propias que se diferencian de las demás.

Uno de los dopantes frecuentemente usados en la estabilización de la zirconia es el óxido de ytrio o ytria (Y_2O_3). La zirconia dopada con 3 mol% de ytria (3YZ) presenta alta tenacidad y dureza, por lo que es común encontrarla en aplicaciones estructurales. Por otra parte, al dopar la zirconia con 8 mol% de ytria (8YZ) se promueve una mejora en la conductividad iónica, por lo que este material se emplea en celdas de combustible y sensores de oxígeno. En cuanto a las propiedades mecánicas, este material no alcanza la dureza que presenta el de 3YZ, y en especial, exhibe una tenacidad a la fractura mucho menor.

Las propiedades de los materiales de zirconia dependen no sólo de su estructura cristalina, sino también del tamaño del grano, es decir de su microestructura. Por debajo de 100 nm, se estima que la zirconia podría presentar aún mejores propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas (Cottom and Mayo, 1996; Han et al., 2007; Liu and Lao, 2006; Mazaheri et al., 2008; Soyezy et al., 2000). En los últimos años se ha prestado especial atención al desarrollo de nuevas técnicas que permitan la reducción del tamaño inicial de partícula de los polvos cerámicos, permitiendo sintetizar partículas de zirconia cada vez más pequeñas. Sin embargo, la manipulación de estos materiales nanométricos se dificulta por su tendencia a aglomerarse fácilmente, perdiendo toda la utilidad de las nanopartículas obtenidas inicialmente.

Desde hace tiempo se conoce que el agregado de fibras a un material genera un aumento en la resistencia a la fractura de los materiales cerámicos (Carter y Norton, 2007). Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de la zirconia, especialmente la tenacidad a la fractura, se puede incorporar una segunda fase en forma de fibras en la matriz de zirconia como mecanismo de refuerzo. Recientemente, ha habido un gran

interés en agregar nanotubos de carbono (NTC) como refuerzos a la matriz cerámica debido a sus propiedades excepcionales, tales como su alta relación de aspecto y excelentes propiedades mecánicas, como por ejemplo, alta resistencia a la tracción, alto módulo elástico axial y altas conductividades térmicas y eléctrica (Curtin y Sheldon, 2004; Duszová et al., 2008a; Peigney et al., 1997; Xia et al., 2004; Zhu et al., 2008).

Uno de los problemas aún sin resolver que presentan los NTC es que durante el procesamiento es muy difícil mantenerlos en suspensión acuosa y es por esta razón que se utilizan muchas suspensiones orgánicas para aplicarlos (Thostenson et al., 2001), haciéndolos muy poco amigables con el medioambiente. Se ha demostrado que un mejor procesamiento influye directamente en las propiedades finales pudiendo mejorar la funcionalidad y aplicabilidad de estos materiales (Estili et al., 2010a, 2010b; Otero et al., 2012; Suárez et al., 2009a, 2013b).

La modificación superficial (funcionalización) de nanotubos de carbono utilizando ácidos busca lograr una buena dispersión y distribución de los mismos en el material final, diversificando sus propiedades y potenciales usos. Las especies generadas por oxidación permiten la unión de nuevas cadenas de reactivos, lo que mejora la dispersabilidad, el procesamiento y la compatibilidad con otros materiales, extendiendo las propiedades de los nanotubos de carbono.

Aunque se han reportado diferentes tratamientos y aplicaciones de NTC, relativamente pocos estudios se han centrado en la relación entre las condiciones del tratamiento y la formación de nanodefectos, determinación de las especies oxidadas o defectos de superficie de los NTC.

Si bien existen algunos avances en la manipulación de materiales cerámicos nanoscópicos y nanotubos de carbono, es posible notar que muchos de estos avances hacen usos de técnicas de laboratorio con una alta componente de tecnología de avanzada que harían al sistema incapaz de ser escalado industrialmente (Estili and Kawasaki, 2008). Asimismo, los avances en este campo no están llevando a un aumento considerable de las propiedades mecánicas (Chintapalli et al., 2012; Suárez et al., 2013b).

En un estudio realizado previamente por Suárez et al. se encontró que al agregar 1, 5 y 10 % p/p de NTC en materiales de 3YZ las propiedades de dureza Vickers y tenacidad a la fractura no se ven mejoradas a gran escala con más de 1% p/p de NTC

(Suárez et al., 2013b). Resultados similares fueron encontrados por otros autores (Dusza et al., 2009; Poyato et al., 2014). Partiendo de este precedente, se optó por realizar la preparación de composites que contengan 1% p/p de NTC.

En la bibliografía los trabajos publicados sobre composites de 3YZ y NTC son los más, siendo muy poco el conocimiento que se tiene sobre cómo incide la incorporación de NTC en la 8YZ. Además, la 8YZ presenta una baja tenacidad a la fractura en comparación con la 3YZ, por lo que resulta interesante estudiar el refuerzo mediante el agregado de fibras de carbono en este material. Por todo esto, se decidió hacer un estudio de cómo afecta la incorporación de los NTC a una matriz de zirconia estabilizada con 8 mol% de ytria (8YZ).

El tratamiento ácido empleado en la funcionalización de los NTC resultó ser un método efectivo para producir una buena dispersión acuosa de NTC, y para el procesamiento de los composites de 8YZ + 1% NTC (8YZ-NTC). En este trabajo de tesis se ha realizado una profunda caracterización de las propiedades del composite 8YZ-NTC, y también un análisis comparativo de este material frente a la 8YZ monolítica, con el objeto de generar conocimiento sobre el potencial uso de los NTC como refuerzo para este material.

1.2. Objetivos

1.2.1. *Objetivo general*

Desarrollar materiales basados en 8YZ + 1% p/p NTC a partir del método de procesamiento de heterocoagulación electrostática. Determinar mediante la caracterización de las propiedades estructurales y mecánicas de estos materiales, si el agregado de 1% p/p de NTC genera un mecanismo de refuerzo en el material de 8YZ.

1.2.2. *Objetivos particulares*

- I) Caracterizar los polvos nanoscópicos de ZrO_2 en sus tres estructuras: monoclinica, tetragonal y cúbica.
- II) Sinterizar los materiales de ZrO_2 por técnicas tradicionales. Comparar las técnicas de sinterización aplicadas en hornos eléctricos convencionales con las técnicas de sinterización de avanzadas como el *spark plasma sintering* (SPS).

- III) Analizar parámetros cinéticos de la sinterización de los materiales obtenidos.
- IV) Estudiar la modificación de los NTC sometidos al tratamiento sulfonítrico a diferentes temperaturas.
- V) Desarrollar materiales compuestos nanoestructurados de zirconia (8YZ) conteniendo NTC, con una dispersión homogénea de las fibras en la matriz cerámica.
- VI) Estudiar el comportamiento mecánico de los materiales preparados, tanto de zirconia pura como materiales compuestos con NTC.
- VII) Evaluar la resistencia al desgaste de los composites que contienen NTC frente al material monolítico.
- VIII) Estudiar la influencia de la temperatura de los tratamientos superficiales de los nanotubos de carbono en las propiedades texturales finales de los cerámicos.
- IX) Observar el efecto de la molienda de alta energía en los polvos de los composites preparados mediante heterocoagulación electrostática.
- X) Generar conocimiento sobre el procesamiento y las propiedades de materiales cerámicos nanoestructurados de ZrO_2 y de composites conteniendo nanotubos de carbono en el campo de los materiales cerámicos.

1.3. Enfoque metodológico

La metodología de estudio consistió, en una primera etapa, en la caracterización de los materiales de zirconia (ZrO_2) monoclinica, tetragonal (97mol% ZrO_2 + 3mol% Y_2O_3) y cúbica (92mol% ZrO_2 + 8mol% Y_2O_3). Primero, los polvos de ZrO_2 fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) y la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) (Capítulo 4). Se sinterizaron materiales de zirconia monoclinica, tetragonal y cúbica por sinterización convencional. Se evaluaron las propiedades texturales (densidad aparente y porosidad abierta por el método de Arquímedes), estructurales (difracción de rayos X), mecánicas (dureza Vickers, tenacidad a la fractura, módulo de elasticidad) mediante micro y nano indentación, y para los materiales de zirconia cúbica se calculó la energía de activación del proceso de sinterización a partir de la curva maestra de sinterización (CMS) comparando los resultados con los obtenidos para otras cerámicas (Capítulo 5). Además, se sinterizaron materiales de zirconia cúbica por otras dos vías de sinterización: sinterización en dos

pasos y *spark plasma sintering* (SPS). Estos materiales fueron caracterizados por el método de Arquímedes (densidad aparente y porosidad abierta), por el método de indentación se evaluó la dureza Vickers, y mediante MEB, su microestructura.

Desde el comienzo de este trabajo se contempló el uso de materias primas comerciales.

Siguiendo, se procedió a funcionalizar a los nanotubos de carbono (NTC) utilizando una mezcla sulfonítrica a diferentes temperaturas. Para conocer y evidenciar los cambios en la superficie ocurridos después del tratamiento ácido se utilizaron diversas técnicas: espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para analizar el estado de oxidación superficial y potencial zeta para evidenciar los cambios en la carga eléctrica de la superficie externa, además de microscopía electrónica de transmisión (MET) para observar los cambios en la superficie antes y después de la oxidación de los NTC y DRX para ver los cambios en la estructura. Los resultados se muestran en el Capítulo 6.

Una vez finalizada la caracterización de las materias primas, de los materiales de zirconia, y de los nanotubos de carbono antes y después del tratamiento ácido, se continuó con la conformación de los compositos de zirconia y nanotubos de carbono.

La obtención de los polvos 8YZ-NTC (ZrO_2 cúbica + 1% p/p NTC) se llevó a cabo por heterocoagulación electrostática de los polvos de 8YZ y NTC (tratados a temperaturas diferentes). Se evaluó la distribución de tamaño de partícula de estos polvos y además se caracterizaron mediante DRX y microscopía electrónica de transmisión (MET). Posteriormente se sinterizaron los polvos heterocoagulados por SPS (Capítulo 7).

Al comienzo del Capítulo 7 se realiza una comparación entre el material de 8YZ y el conformado por ZrO_2 y NTC previamente tratados térmicamente a 130°C (composito 8YZ-NTC130). Más adelante se presenta un análisis de las propiedades de los compositos preparados con NTC tratados a otras temperaturas distintas de 130°C . El composito 8YZ-NTC130 sinterizado por SPS a 1300°C fue caracterizado por DRX y MEB. Además, se evaluó la densidad aparente y porosidad abierta mediante el método de Arquímedes y se tomaron imágenes de la superficie pulida y de fractura libre de los materiales utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB). Los cambios en la superficie de los NTC una vez incorporados al polvo cerámico se observaron mediante

espectroscopía Raman del polvo 8YZ-NTC130, del mismo compuesto sinterizado, y a estos se los contrastó con los NTC tratados a 130°C (NTC130). Las propiedades mecánicas analizadas en estos materiales fueron dureza Vickers (Hv) y tenacidad a la fractura (K_{Ic}) por el método de indentación, dureza y módulo de elasticidad por microindentación, y la resistencia a la flexión. Finalmente se hizo un análisis de la resistencia al desgaste de los materiales de 8YZ con y sin NTC. Las propiedades evaluadas fueron comparadas con los materiales de zirconia cúbica. Los resultados de las caracterizaciones de los materiales de zirconia y de los composites permitieron evidenciar los cambios que sufre la matriz cerámica luego de la incorporación de los nanotubos de carbono.

Se llevó a cabo un tratamiento de molienda en condiciones húmedas con el objeto de evaluar si se genera un mayor deterioro en los composites. Su efecto se evaluó mediante distribución de tamaño de partícula y espectroscopía Raman.

En cada capítulo se resumen conclusiones parciales, las cuales aportan a la conclusión general de este trabajo de tesis.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Materiales cerámicos nanoestructurados

Los nanocompuestos o nanomateriales son los que al menos una de las fases que lo conforman posee una de sus dimensiones menores a los 100 nanómetros ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). La comprensión general de sus propiedades es todavía motivo de estudio, debido a las particularidades de las mismas que en algunos casos se diferencian notablemente de los materiales con dimensiones mayores (Niihara, 1991).

Décadas de investigación han demostrado que el grado de homogeneidad del empaquetamiento de las partículas en una muestra en verde tiene un gran impacto en las características del material sinterizado. Con respecto a esto, los polvos con dimensiones de partícula del orden de los nanómetros están en desventaja debido a la facilidad a aglomerarse que tienen los mismos. Esto conduce a que en el material final existan poros intra e inter aglomerados, siendo los primeros a nanoescala, mientras que los últimos están a nivel submicrónico o incluso del orden del micrón, en especial cuando los polvos se aglomeran en diferentes escalas (Kim y Han, 2004; Suárez et al., 2009b).

Los materiales nanoestructurados actualmente son motivo de estudio debido a que frente a los de mayor tamaño, algunas propiedades y comportamientos se diferencian del material microestructurado. Por ejemplo, ensayos de dureza Vickers en cerámicos nanoestructurados sugieren que a temperatura ambiente estos materiales tienden a ser

más duros y más resistentes a la fractura que los de mayor tamaño de grano (Binner y Vaidhyanathan, 2008; Karch et al., 1987; Mayo et al., 1990).

2.2. Materiales de zirconia

El dióxido de zirconio (ZrO_2), se encuentra como mineral natural conocido como baddeleyita (también se le conoce como zircita y brazilita). Este mineral contiene generalmente contaminantes tales como óxido de hafnio, sílica, óxido de hierro y de titanio.

La fuente más común de obtención de la zirconia es el mineral zircón, compuesto de silicato de zirconio ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ o ZrSiO_4) que existe en toda clase de rocas y del cual se encuentra gran cantidad en arenas de mar de playas ubicadas en Brasil, Florida, India, Sri Lanka, Australia y África Occidental. Por descomposición térmica y diversos tratamientos empleando productos químicos se obtiene la ZrO_2 a partir del zircón (Ayala et al., 1990; Pena and Luis Rodríguez, 2011; Quiñones and Lee, 2001).

2.2.1. Estructura de la zirconia

El óxido de zirconio puro presenta tres estructuras diferentes dependiendo de la temperatura: monoclinica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$), estable hasta los 1170°C , temperatura a la que se transforma a la fase tetragonal ($\text{P4}_2/\text{nmc}$). A 2370°C la fase tetragonal se transforma a la cúbica (Fm3m), pero sólo hasta los 2680°C , temperatura a la cual ocurre la fusión de este material. Estas transformaciones son de naturaleza martensítica y reversibles durante el enfriamiento, en el que la transformación tetragonal (t) a monoclinica (m) ocurre a temperatura más baja (alrededor de 950°C). Se ha reportado la presencia de una estructura ortorrómbica de la zirconia cuando se somete el material a altas presiones (Narváez et al., 2007).

En la estructura monoclinica cada ión Zr^{+4} se encuentra rodeado por 7 iones de O^{2-} , de tal forma que está coordinado triangularmente con los oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano (Figura 2.1 a). En la fase tetragonal cada ión Zr^{+4} está rodeado por ocho iones O^{2-} (Figura 2.1 b) exhibiendo una estructura tipo fluorita distorsionada. La fase cúbica presenta una estructura tipo fluorita (Figura 2.1 c).

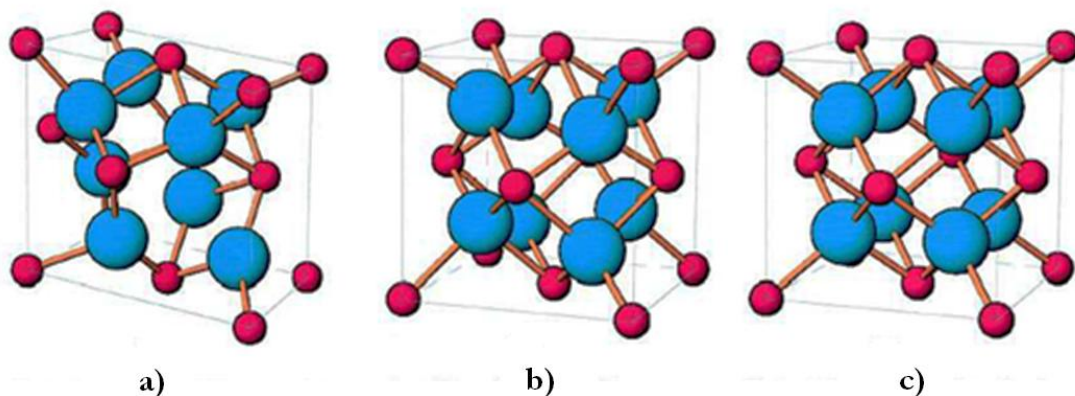


Figura 2.1: Representación esquemática de las estructuras polimórficas de la zirconia:
a) monoclinica, b) tetragonal, y c) cúbica. En rojo: Zr^{+4} , en azul: O^{-2} .

Cuando la fase tetragonal es enfriada, por ejemplo desde la temperatura de sinterización, ocurre la transformación a la fase monoclinica (que es estable a temperatura ambiente). Esta transformación, que ocurre alrededor de los 900°C , es de carácter martensítico, es decir, que ocurre sin difusión e involucra el movimiento cooperativo y simultáneo de átomos y está acompañada de un cambio de volumen positivo (expansión) de aproximadamente 5% y una deformación de cizalla de $\sim 15\%$. La imposibilidad de acomodar este importante cambio de volumen, dada la velocidad de la transformación, produce importantes tensiones residuales que inducen el microagrietamiento de las piezas y condiciona el uso del material en aplicaciones estructurales (Chevalier et al., 2007; Zender et al., 1990).

2.2.2. Transformación martensítica de la zirconia

La transformación de fase tetragonal a monoclinica es de naturaleza martensítica. Aunque la transformación martensítica está originalmente asociada con la transformación en aceros templados, también ocurre en minerales y cerámicas. Al ser de naturaleza martensítica, el cambio de estructura involucra el movimiento simultáneo y cooperativo de átomos a distancias menores que una distancia interatómica, lo que produce un cambio abrupto en los parámetros de red (Tabares, 2012). La transformación martensítica ocurre por una deformación de cizalla pura que

forma un plano común entre la fase precursora (tetragonal) y la fase formada (monoclínica), como se muestra en la Figura 2.2.

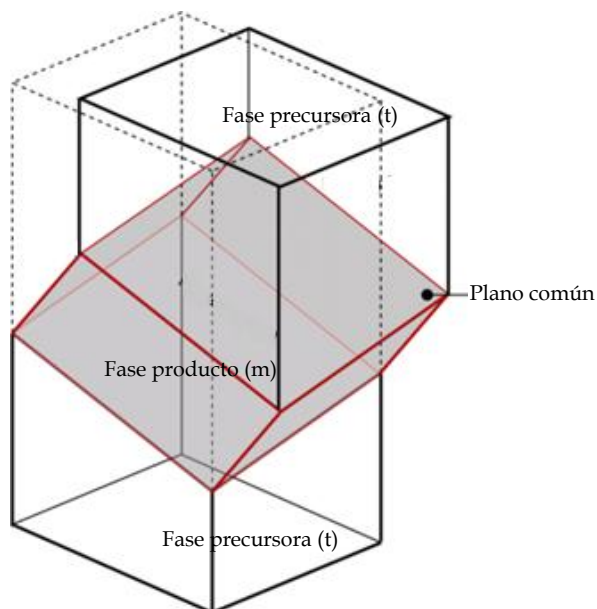


Figura 2.2: Transformación martensítica de fase tetragonal a monoclínica (Chevalier et al., 2009).

2.2.3. Aumento de tenacidad por transformación

En términos simples, el aumento de tenacidad por transformación ocurre cuando al aplicar una determinada carga de tracción en el material se genera una zona de tensiones en la punta de la grieta. Esta zona de tensiones induce la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclínica. Como se mencionó en la sección anterior, esta es una transformación en la cual se produce el movimiento corporativo de los iones del cristal (adifusional), acompañada de un aumento de volumen $\sim 4\%$. Este aumento de volumen desarrolla fuerzas de compresión sobre las superficies libres de la grieta, deteniendo su avance y aumentando, por tanto, la tenacidad del material (Jiménez Melendo and Domínguez Rodríguez, 1991; Muñoz-Tabares, J.A., 2012).

Cuando la transformación tiene lugar sin restricciones (como en el caso de polvos de zirconia), el cambio de fase y la subsiguiente expansión volumétrica ocurre libremente. Por el contrario, en el cerámico conformado y sinterizado (denso) la matriz

impone restricciones a la dilatación volumétrica, siendo esta restricción la responsable del incremento en la tenacidad de fractura del material (Figura 2.3).

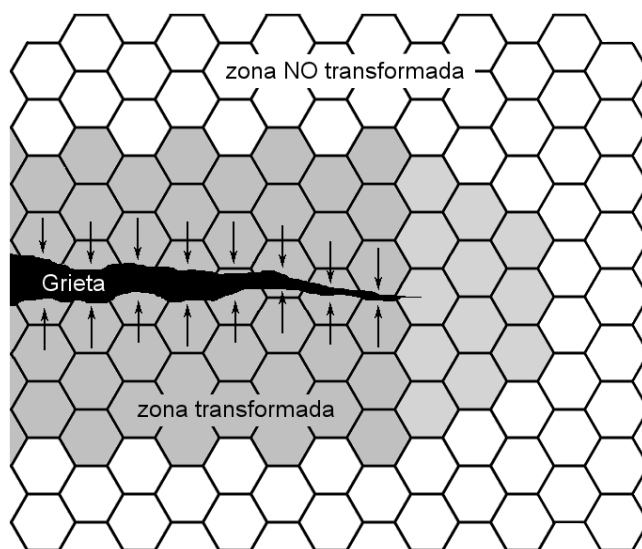


Figura 2.3: Mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase (Muñoz-Tabares, 2012).

El mecanismo de aumento de tenacidad puede resumirse como sigue (Muñoz-Tabares, 2012; Rendtorff Birrer, 2009):

1. El campo de tensiones delante de la punta de una grieta induce la transformación de la fase tetragonal metaestable.
2. La transformación *t-m* ocurre de forma instantánea (carácter martensítico) acompañada de una dilatación volumétrica.
3. El cambio de volumen de la zona transformada genera tensiones residuales de compresión.
4. Finalmente, el trabajo realizado por las tensiones residuales es el que disipa parte de la energía que estaría normalmente disponible para la propagación de la fisura. En otras palabras esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material.

Los materiales de zirconia que presentan la fase tetragonal constituyen entonces la familia de materiales cerámicos tenaces a base de ZrO_2 , debido a la posibilidad de esta fase de sufrir la transformación a la fase monoclinica (Jiménez Melendo and Domínguez Rodríguez, 1991).

2.2.4. Estabilización de la zirconia

La incorporación de algunos dopantes como óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO), óxido de cerio (CeO₂) y óxido de ytrio (Y₂O₃) puede suprimir la transformación de fase y estabilizar la zirconia en forma tetragonal o incluso en forma cúbica. En función de la temperatura, y de la naturaleza y cantidad de óxido dopante adicionada se determina el grado de estabilización de la zirconia. El tamaño de partícula de la zirconia también afecta al grado de estabilización, debido a que las partículas de menor tamaño se transforman a temperaturas más bajas que las partículas más grandes.

En la estabilización de la zirconia los iones Me⁺², Me⁺³ y Me⁺⁴ sustituyen en la red a los iones Zr⁺⁴ (los iones Me⁺², Me⁺³ y Me⁺⁴ tienen radio iónico similar). Esta sustitución genera vacancias de oxígeno en la estructura cristalina, y consecuentemente, le confiere la propiedad de conducción iónica a la zirconia (Kingery et al., 1959).

Se ha demostrado que la sobrepoblación de oxígeno alrededor de los pequeños cationes Zr⁺⁴ de zirconio es responsable de la escasa estabilidad de la zirconia tetragonal y cúbica (Chevalier et al., 2009). Los cationes dopantes sustituyen a los iones de Zr⁺⁴ a pesar de las distorsiones locales severas requeridas por la gran diferencia en la distancia del dopante-O y la distancia Zr-O. El tamaño iónico del dopante determina las ubicaciones preferidas de las vacancias de oxígeno. Las vacancias introducidas por los dopantes sobredimensionados (por ejemplo, Y⁺³ y Gd⁺³) se ubican como vecinos más próximos a los átomos de Zr, dejando una coordinación de orden 8 con el oxígeno. Los dopantes de menor tamaño (por ejemplo, Fe⁺³ y Ga⁺³) compiten con los iones de Zr por las vacantes de oxígeno en la zirconia, lo que da como resultado una coordinación de orden 6 con el oxígeno. Dado que las vacancias de oxígeno asociadas con Zr pueden proporcionar estabilidad para la zirconia tetragonal y cúbica, los dopantes trivalentes de gran tamaño (como Y⁺³) son más efectivos que los dopantes trivalentes de tamaño insuficiente para estabilizar las fases cúbicas y tetragonales (Li et al., 1994).

2.2.5. Aplicaciones

Debido al amplio campo de aplicaciones tecnológicas, la zirconia y sus estructuras cristalinas han recibido una gran atención por muchos años (Duwez et al., 1952; Garvie,

1965, 1978; Haines et al., 1997; Li et al., 1993a, 1993b; Parlinski et al., 1997; Smirnov et al., 2003; Weber et al., 1956; Winterer et al., 1995).

Algunas propiedades características de la zirconia estabilizada que la hacen atractiva para su uso son:

- ✓ Elevada resistencia a la flexión
- ✓ Elevada dureza
- ✓ Elevada tenacidad a la fractura
- ✓ Elevada resistencia al desgaste
- ✓ Elevado módulo de elasticidad
- ✓ Resistencia a la corrosión
- ✓ Estabilidad química (no reacciona con la mayoría de los metales)
- ✓ Bajo coeficiente de fricción
- ✓ Baja conductividad térmica
- ✓ Conductividad iónica.

Los materiales de zirconia -especialmente los de zirconia tetragonal- a diferencia de otros materiales cerámicos, se han utilizado en aplicaciones biomédicas debido a sus buenas propiedades mecánicas así como a la buena compatibilidad con otros materiales (Melk, L., 2016).

Los sistemas que contienen ZrO_2 son de gran interés en el desarrollo de cerámicos refractarios, debido a las características que posee, entre ellas su alto punto de fusión ($2700\text{ }^{\circ}\text{C}$), alta densidad, buenas propiedades mecánicas, termomecánicas y muy buena resistencia al ataque químico.

La baja conductividad térmica y alto punto de fusión hace que estos materiales puedan ser aplicados como aislantes en turbinas de aire y motores diesel (Wu et al., 2004).

Como ya describió anteriormente, la adición de óxidos dopantes para estabilizar la ZrO_2 le otorgan además una cierta conductividad iónica de oxígenos a temperaturas elevadas ($>800^{\circ}\text{C}$). Es por ello que la zirconia cúbica ha sido utilizada en el desarrollo de celdas de combustible como electrolito sólido (SOFC: *Solid Oxide Fuel Cell*).

Además, tomando en cuenta todas las formas alotrópicas de la zirconia estabilizada, se puede emplear en sistemas como sensores de oxígeno, aplicaciones estructurales, herramientas de corte (cuchillos y tijeras) e implantes biomédicos (ortopédicos y dentales).

2.3. Nanotubos de Carbono (NTC)

Las fibras de carbono constituyen una opción para el refuerzo de materiales cerámicos. En 1952 (Radushkevich and Lukyanovich, V.M., 1952) aparece el primer trabajo reportando la existencia de fibras de carbono huecas y se inician los estudios sobre las posibilidades de uso de estas fibras como materiales estructurales por su bajo peso y su alta resistencia mecánica, ideales para uso aeroespacial. Estos materiales son altamente resistentes y muy escasamente utilizados en materiales compuestos debido a sus características fisicoquímicas. A partir de 1991, el estudio de los nanotubos de carbono (NTC) se expandió notablemente en el desarrollo de materiales (Iijima, 1991) debido a su posible aplicación en diferentes sistemas en los cuales se esperaría una mejora de diversas propiedades termo-mecánicas.

2.3.1. Estructura de los nanotubos de carbono

La estructura de los nanotubos de carbono puede pensarse como una hoja de grafeno (anillos hexagonales de átomos de carbono en un plano bidimensional) enrollada en sí misma en forma de cilindro. En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente un nanotubo de carbono formado por una hoja de grafeno enrollada, conocidos como nanotubos de pared simple. Si las láminas de grafeno son más de dos, el nanotubo se denomina de pared múltiple (Figura 2.5).

En la Figura 2.6 a, se muestra una imagen tomada por microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de carbono utilizados en esta tesis. En la misma se puede notar el hueco (representado por una línea blanca en el centro del tubo) que distingue a los nanotubos de las fibras de carbono. A mayor magnificación comienza a notarse las capas que componen los nanotubos de carbono multicapa (Figura 2.6 b).

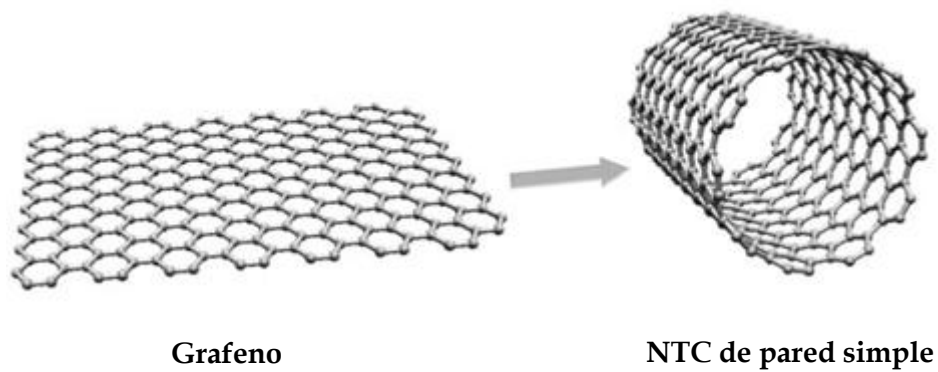


Figura 2.4: Estructura de un nanotubo de pared simple.

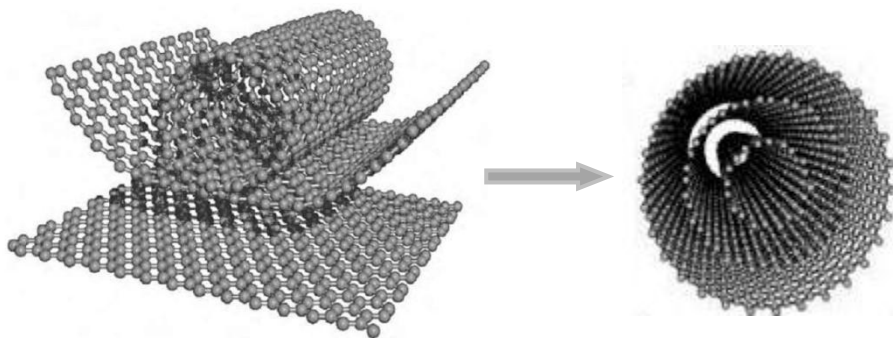


Figura 2.5: Estructura de un nanotubo de pared múltiple.

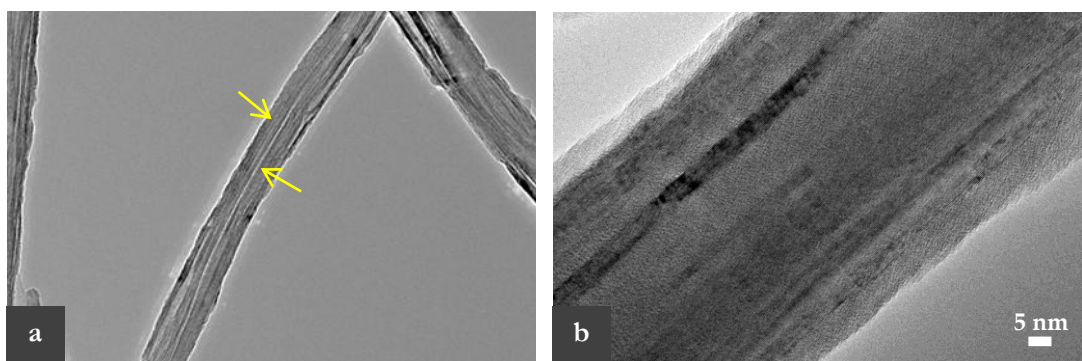


Figura 2.6: Imágenes de un nanotubo de carbono a diferentes magnificaciones.

Los nanotubos de carbono multicapa o MWCNT (*multiwall carbon nanotubes*) pueden representarse como varias capas de grafeno apiladas, como en el grafito, enrolladas en un cilindro. En consecuencia, es apropiado estudiar la estructura de los MWCNT a partir de la estructura del grafito.

En el grafito los átomos de carbono presentan hibridación $sp^2 + p$. Es decir, cada átomo de carbono está unido a otros tres mediante tres enlaces covalentes en el plano que forman 120° entre ellos (orbitales sp^2). El orbital p es perpendicular a este plano, dirigido hacia arriba y hacia abajo. Este tipo de enlace conduce a la estructura cristalina que se muestra en la Figura 2.7. Cada átomo de carbono forma enlaces covalentes fuertes con tres átomos de carbono vecinos en el mismo plano, dando lugar a capas de átomos de carbono en una ordenación hexagonal. Los electrones p de los átomos de carbono están deslocalizados, es decir, no están restringidos a la región entre dos átomos de carbono, sino que están compartidos por más átomos. Si se aplica un campo eléctrico los electrones p deslocalizados se mueven a través de los planos de los átomos de carbono, por lo tanto el grafito conduce la electricidad (Petrucchi et al., 2002).

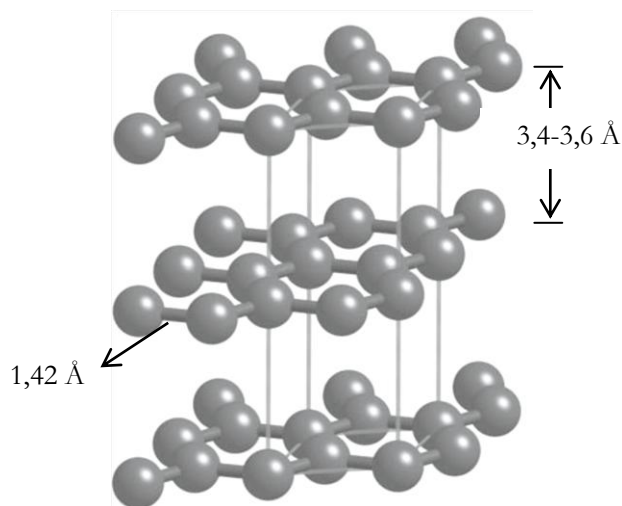


Figura 2.7: Estructura del grafito.

El enlace dentro de una capa es fuerte (covalente), pero entre capas es mucho más débil (de tipo Van der Waals). Esto puede verse en las distancias de enlace. La distancia de enlace C-C dentro de una capa es $1,42 \text{ \AA}$ mientras que entre las capas la distancia está en el rango de $3,4 - 3,6 \text{ \AA}$ (Figura 2.7). Dado que el enlace entre las capas es débil,

éstas pueden deslizarse unas sobre otras fácilmente. Esto le confiere al grafito propiedades lubricantes.

Los tubos concéntricos de láminas de grafeno en general tienen las puntas cerradas con lo que se podría representar como la mitad de un fullereno (Figura 2.8).

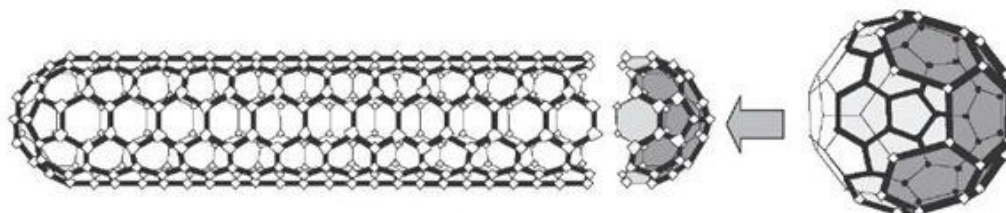


Figura 2.8: Esquema de la estructura que cierra las puntas de un nanotubo de carbono de pared simple.

Los nanotubos de carbono pueden presentar defectos en los extremos o en la pared lateral. Durante la síntesis de estos materiales pueden ocurrir tensiones en la dirección axial del tubo -transformaciones de Stone-Wales- que introducen defectos en la estructura de nanotubos: los anillos de siete átomos de carbono (Figura 2.9). Los heptágonos permiten áreas cóncavas dentro del nanotubo. Por lo tanto, los defectos heptagonales en nanotubos pueden dar como resultado muchas formas de equilibrio posibles. De hecho, la mayoría de los nanotubos no son cilindros rectos con tapas hemisféricas (Thostenson et al., 2001).

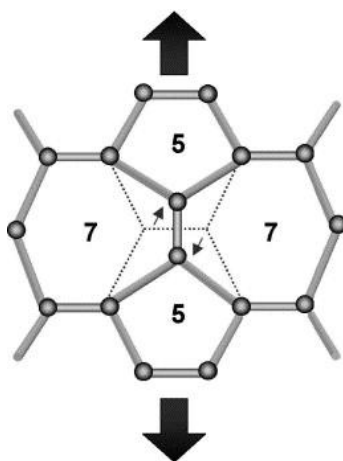


Figura 2.9: Defectos en la red de átomos hexagonales debido a tensiones en la dirección axial (Thostenson et al., 2001).

2.3.2. *Síntesis de nanotubos de carbono*

Los métodos de síntesis de los nanotubos de carbono más utilizados incluyen el método del arco por descarga, ablación láser, y la deposición química de vapor (CVD) de hidrocarburos. Sea cual sea el método empleado, los NTC aparecerán acompañados de otros compuestos de carbono, como nanopartículas de grafito, polvo amorfo de carbono y fullerenos mezclados con distintos metales, empleados como catalizadores en la síntesis. Estas impurezas interfieren en la caracterización de los nanotubos y afectan a las propiedades y aplicaciones esperadas.

A continuación se describen brevemente los métodos de síntesis más utilizados (Eatemadi et al., 2014; Prasek et al., 2011).

2.3.2.1. *Arco de descarga*

En este método se produce el paso de corriente continua a través de dos electrodos de grafito separados entre sí unos pocos milímetros en una atmósfera inerte a una presión menor a 500 Torr y elevadas temperaturas (alrededor de los 1700°C). Entre los electrodos se forma un plasma de átomos de carbono, y los nanotubos de carbono comienzan a depositarse en el ánodo. A medida que se forman los tubos disminuye la longitud del electrodo positivo y se forma un depósito de carbono en el electrodo negativo. La desventaja de este método de síntesis es que además de nanotubos se producen impurezas de carbono y los nanotubos obtenidos tienden a ser cortos.

2.3.2.2. *Ablación láser*

En este método se coloca el grafito en un tubo de cuarzo que se calienta a temperaturas entre 800 y 1500°C y se lo bombardea con pulsos intensos de un láser. El grafito contiene catalizadores metálicos (como Ni o Co) que actúan como centros de nucleación permitiendo el crecimiento del nanotubo. Un gas inerte pasa a través del tubo de cuarzo arrastrando el carbón formado hacia un colector de cobre enfriado con agua sobre el que se condensan los átomos de carbono evaporados del grafito que irán formando los nanotubos. Con este método se obtienen NTC de gran calidad y pureza. Sin embargo el costo de producción es muy alto debido a la alta potencia y costoso de láser que se requiere. Además, los NTC producidos provienen del carbón que ha sido arrastrado por el gas, donde también existen impurezas tales como catalizadores

metálicos y carbono amorfo como subproductos. Por lo tanto, se requieren tratamientos de purificación complicados que siempre dañan y contaminan los NTC finales.

2.3.2.3. *Método de deposición química de vapor*

Los dos métodos anteriormente descritos requieren un gran consumo energético, siendo éste un aspecto fundamental al considerar su uso industrial. En la actualidad la deposición química de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) es el método estándar empleado en la síntesis de nanotubos pues es el más viable económicamente para la producción a gran escala y permite controlar la longitud, el diámetro, la orientación, la densidad y la pureza de los nanotubos sintetizados, lo que determinará su aplicabilidad.

La deposición química de vapor es la descomposición catalítica de compuestos de carbono arrastrados por un flujo continuo de gas que atraviesa un horno a presión atmosférica. Un enfriamiento posterior hasta temperatura ambiente provoca la deposición de los átomos de carbono, obtenidos por descomposición térmica, sobre las partículas metálicas, que actúan como sitios de nucleación. Los nanotubos de carbono de pared múltiple se forman principalmente a temperaturas más bajas (300-800 °C), mientras que los de pared simple requieren temperaturas más altas (600-1000 °C). Los metales más comúnmente utilizados para producir NTC son hierro, níquel, cobalto y molibdeno.

2.3.3. *Propiedades de los NTC*

Se han realizado varios estudios, tanto teóricos como experimentales, sobre las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono.

Una de las primeras medidas fue llevada a cabo por Treacy et al. en el año 1996 (Treacy et al., 1996), mediante mediciones de las vibraciones térmicas en un microscopio electrónico de transmisión. Los resultados indicaron que el módulo de elasticidad de los nanotubos de carbono es extremadamente alto, aunque las medidas tuvieron un error considerable: las medidas variaron desde 410 a 4150 GPa, con un promedio de 1800 GPa.

Otros experimentos llevados adelante por Yu et al. mediante microscopía electrónica de barrido dieron como resultado valores del módulo de Young entre 270 a 950 GPa para las capas más externas de los MWCNT (Yu et al., 2000).

Los NTC presentan baja densidad, de alrededor de 2 g/cm³.

Por otra parte, se han realizado varios estudios sobre las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono (Harris, 1999; Terrones, 2004). En los primeros trabajos se observó que dependiendo de su estructura y su diámetro, los nanotubos podían comportarse como conductores o semiconductores (Hamada et al., 1992; Mintmire et al., 1992; Saito et al., 1992).

Los nanotubos de carbono son excelentes conductores eléctricos (densidad de corriente de hasta 10¹¹ A m⁻²) y tienen conductividades térmicas muy altas (Kim et al., 2001).

También, en menor medida, se han realizado investigaciones sobre las propiedades ópticas de este material, indicando que las suspensiones de nanotubos de carbono tienen propiedades ópticas no lineales, lo que sugiere posibles aplicaciones como limitadores ópticos (Riggs et al., 2000).

2.3.4. Aplicaciones

En los últimos años el estudio de los nanotubos de carbono ha ido en crecimiento debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. El arreglo estructural de los mismos le confiere a este material características y propiedades que lo hacen apropiado en un extenso campo de aplicaciones.

Una de estas posibles aplicaciones es su incorporación como refuerzo en matrices cerámicas y poliméricas con el objeto de desarrollar materiales nanoestructurados más resistentes y más livianos (Martínez-Hernández et al., 2010). El inconveniente principal es que existen varios factores que juegan un papel importante en la dispersión de los mismos en la matriz que los contiene debido a las características superficiales de las fibras y su difícil dispersión en agua. La dispersión de los nanotubos de carbono está influenciada por la naturaleza de la superficie de estos materiales, que normalmente se aglomeran debido a las interacciones entre ellos mismos. Este hecho representa una desventaja técnica en la fabricación de compuestos cerámicos-NTC homogéneos. La

dispersión homogénea de los NTC permite su uso en composites utilizando diferentes matrices cerámicas.

2.4. Materiales compuestos de zirconia y nanotubos de carbono

Los materiales cerámicos son considerados como uno de los candidatos más prometedores para diferentes aplicaciones estructurales y de alta temperatura debido a su alta dureza, resistencia, excelentes propiedades de desgaste y estabilidad química y térmica. Sin embargo, la fragilidad de estos materiales a veces impide su aplicación (Lawn et al., 1994; Mazaheri et al., 2011; Mohapatra et al., 2015).

Los materiales compuestos son aquellos que están formados por más de un material o fase, usados generalmente para conseguir características particulares - mediante la combinación de propiedades- que no es posible obtener en los materiales originales (Carter and Norton, 2007).

Desde su descubrimiento, los nanotubos de carbono han sido considerados uno de los agentes de refuerzo prometedor para mejorar muchas de las propiedades del material matriz que los contenga, debido a su alta rigidez, alto módulo de elasticidad y propiedades térmicas y eléctricas superiores (Mohapatra et al., 2015; Rishabh et al., 2010; Treacy et al., 1996).

Para poder investigar la capacidad de refuerzo y posibles mecanismos de refuerzo de los nanotubos de carbono (NTC) en una matriz cerámica, es fundamental que los NTC se dispersen uniformemente en la matriz cerámica, con la menor concentración de aglomerados posible. Esto es elemental dado que la uniformidad de los NTC en el material cerámico determinará la estructura macroscópica (y por tanto las propiedades) del material final. Por otra parte, la unión de los NTC y la matriz cerámica deberá ser lo suficientemente fuerte para asegurar una buena transferencia de carga a través de la interfaz NTC-matriz cerámica, y así mejorar las propiedades mecánicas del compuesto cerámico.

2.4.1. *Procesamiento de composites con NTC*

Se han propuestos diversos métodos con el fin de incorporar de manera efectiva NTC en una matriz cerámica. Entre ellos están: la mezcla simple de NTC y polvos

cerámicos (Sarkar and Das, 2012, 2014a, 2014b; Wang et al., 2004); la molienda de los polvos cerámicos y los NTC empleando bolas pequeñas (15-50 μm) (Suárez et al., 2013b); el crecimiento in situ de partículas cerámicas en una suspensión de NTC (Cha et al., 2005); entre otros (Jang et al., 2011; Laurent et al., 1998; Tsuda and Sakka, 2009). En los métodos húmedos, incluso si los NTC se dispersan inicialmente en un solvente particular seguido de sonicación (Estili et al., 2008; Marshall et al., 2006; Zhao et al., 2005), se volverían a aglomerar al eliminar el solvente reduciendo la estabilidad coloidal. Los métodos nombrados anteriormente, incluso teniendo éxito en la dispersión de los NTC dentro de la matriz cerámica, no son escalables. El método de heterocoagulación electrostática resuelve los obstáculos presentados por los métodos antes mencionados (Estili and Sakka, 2014), y es el que se utilizó en este trabajo para obtener los compositos de zirconia y nanotubos de carbono.

2.4.1.1. Heterocoagulación

De manera simplificada, en la heterocoagulación electrostática los NTC están dispersos en agua y cargados negativamente (mediante la introducción de grupos oxidados en su superficie). Las nanopartículas de cerámica (alúmina, zirconia, etc) también se dispersan en agua y se ajusta el pH de manera que estas se encuentren con carga positiva. Si se retira el agua los NTC no vuelven a aglomerarse, dado que las nanopartículas cerámicas están adheridas a ellos (Estili and Sakka, 2014) (Figura 2.10). De esta manera se consigue una buena dispersión y una fuerte unión entre los NTC y la matriz cerámica.

Para llevar a cabo la heterocoagulación electrostática se debe tener una suspensión acuosa bien dispersa de NTC como de zirconia. La alta relación de aspecto en conjunto con las altas flexibilidades de los NTC y las aumenta la posibilidad de que estos se enreden entre sí, generando aglomerados. Además que, las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las superficies de carbono aumentan la dificultad de separar estos aglomerados (Inam, F., 2009).

La funcionalización de los NTC mediante ácidos promete ser una vía para generar una buena dispersión de los mismos.

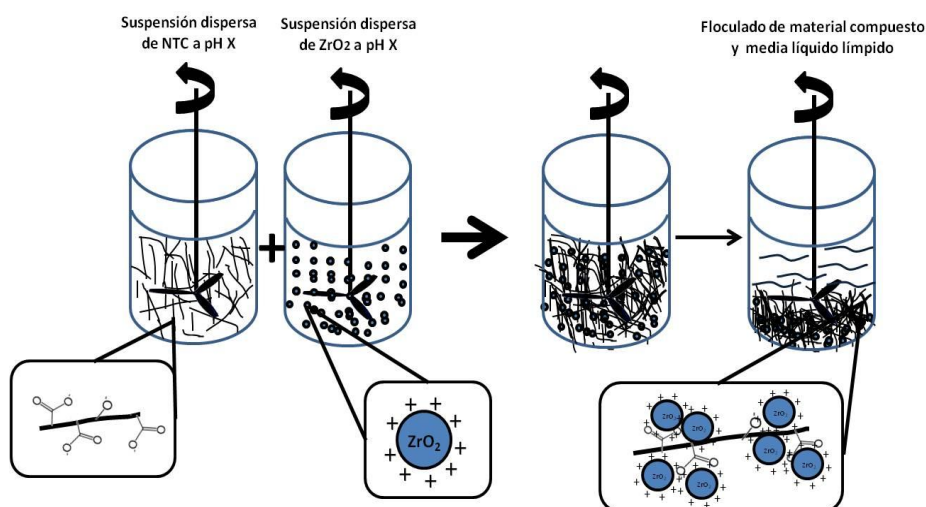


Figura 2.10: Heterocoagulación del compuesto ZrO₂+NTC (Suárez, G., 2010).

2.4.1.2. Tratamiento ácido

En la actualidad, la forma de funcionalizar los NTC más comúnmente utilizada es la de tratarlos con una mezcla sulfonítrica a alta temperatura. Liu et al. en 1998 (Liu et al., 1998) reportaron la primera funcionalización de los nanotubos de carbono de pared simple con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico con el objetivo de romper los aglomerados formados por los NTC y generar grupos carboxílicos en los extremos de los tubos. Yamamoto et al. (Yamamoto et al., 2008) utilizó un tratamiento ácido para introducir nanodefectos en la superficie de los NTC con el fin de obtener una dispersión homogénea, y así, mejorar la interacción con una matriz cerámica. El objetivo del tratamiento ácido en este caso era introducir defectos en nanoescala y adsorber grupos funcionales cargados negativamente en los extremos de NTC y a lo largo de sus longitudes. Utilizando este tratamiento lograron una distribución homogénea de nanotubos en una matriz de alúmina, y observaron una mejora en las propiedades mecánicas de los composites alúmina-NTC. Otros autores trabajaron con diferentes temperaturas y con diversos tiempos de tratamiento. Zhou et al. (Zhou et al., 2014) estudió el control de los nanodefectos en los nanotubos de carbono de pared múltiple mediante tratamiento ácido, con el fin de encontrar el tiempo de tratamiento óptimo que resultaría en un número efectivo de nanodefectos y una dispersión uniforme. Este tratamiento ha sido utilizado también en la funcionalización de NTC

para su incorporación en metales y polímeros (Bunakov et al., 2016; Estili et al., 2008; Suárez et al., 2013b).

Los NTC al ser sometidos a un tratamiento térmico en un medio ácido sufren la ruptura oxidativa de algunas uniones carbono-carbono generando especies oxidadas en la superficie. Éstas, además de otorgarles reactividad química, permiten obtener valores de potencial zeta altamente negativo incluso a pH ácido. En consecuencia se logra una buena dispersión de los mismos en suspensión acuosa (Ahmadpoor et al., 2013; Gómez et al., 2016a; Martínez-Hernández et al., 2010; Tsang et al., 1994). Los grupos funcionales formados sobre la superficie de los NTC durante la funcionalización suelen ser grupos carboxilo, carbonilo, éter, entre otros (Barinov et al., 2009; Hamon et al., 2001, 2002; Liu et al., 1998).

A partir de la funcionalización de los NTC se logra una buena dispersión en agua permitiendo que la heterocoagulación se lleve a cabo.

2.4.2. Efecto de los NTC en las propiedades mecánicas

En la literatura se puede notar que existe un debate sobre la eficacia de los NTC en mejorar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de matriz cerámica. En algunos casos, se ha observado que un mayor contenido de NTC no conduce a una mejora, dado que la aglomeración de éstos debido a las fuerzas de van der Waals que existen entre ellos, dificulta la dispersión y produce una interface NTC-cerámico débil restringiendo la capacidad de refuerzo de los NTC (Cho et al., 2009; Estili et al., 2013a; Kasperski et al., 2013a; Suárez et al., 2013b; Zapata-Solvas et al., 2012).

En el año 2002, Zhan et al. (Zhan et al., 2003a) reportaron una mejora notable en la tenacidad a la fractura por indentación ($9,7 \text{ MPa m}^{1/2}$), con una disminución del 20% en la dureza, para compuestos de alúmina y NTC de pared simple (SNT) sinterizados por SPS. Estili et al. (Estili et al., 2008) encontraron que la adición de 3,5% en volumen de NTC produce un aumento del 67% en la tenacidad a la fractura de los compuestos NTC-alúmina, advirtiendo que este aumento se debe a los diferentes mecanismos de endurecimiento tales como: deflexión de grietas, extracción de fibras y puentes de grietas. Sun et al. (Sun et al., 2002) informaron que la adición de sólo 0,1% en peso de NTC a la matriz de alúmina produjo un aumento en la tenacidad a la fractura de 3,7 a

4,9 MPa·m^{1/2}. Yamamoto y Hashi (Yamamoto y Hashi, 2012) encontraron que al adicionar 0,9 % en volumen de NTC a una matriz de alúmina el módulo de flexión y la tenacidad a la fractura aumentaron, sin embargo, al incrementarse el porcentaje de NTC a 4 % en volumen estas propiedades disminuyen levemente su valor.

En cuanto a los materiales compuestos de 3YZ/NTC, se han encontrado mejoras en la tenacidad a la fractura con el agregado de 0,5 % en peso de NTC (Ukai et al., 2006). Por su parte Mazaheri et al. (Mazaheri et al., 2011) encontraron que la adición de 0,5-5 % en peso de NTC a la matriz de 3YZ conduce a un incremento considerable en la tenacidad a la fractura, y un efecto despreciable en la dureza.

No obstante, se ha encontrado que el agregado de 1,07 % en peso de NTC a 3YZ no produce mejoras en la dureza Vickers, ni en la tenacidad a la fractura (Duszová et al., 2008b). Resultados similares se han encontrado para compuestos de 3YZ-fibras de carbono (NFC) (Dusza et al., 2009).

Uno de los estudios que ha incluido materiales compuestos en los que la matriz es 8YZ es el de Mahato et al. (Mahato et al., 2017). En el mismo se plantea la adición de 6% en volumen de NTC y se encuentra que tanto en la matriz de 3YZ como en la de 8YZ la dureza disminuye pero la tenacidad a la fractura se incrementa.

2.4.3. *Propiedades tribológicas*

Como se indicó en la sección 2.3.1, la estructura de los NTC consta de láminas de grafeno enrolladas en forma de tubos concéntricos. Estas láminas pueden desplazarse fácilmente debido a que las fuerzas entre ellas son de tipo Van der Waals. Este desplazamiento entre láminas sitúa a este material como posible lubricante.

Se especula que los NTC presentes en una matriz cerámica a medida que van quedando descubiertos durante el ensayo de desgaste forman una capa lubricante, que le confiere una mayor resistencia al desgaste, disminuyendo el roce entre las superficies (Figura 2.11).

El efecto de los NTC en el comportamiento tribológico de los composites cerámicos que contienen NTC ha sido estudiado principalmente en materiales compuestos de alúmina y NTC. El primer estudio sobre el mecanismo de desgaste en materiales de

alúmina-NTC fue el de An et al., en el que observaron una disminución en la pérdida de masa por desgaste (An et al., 2003).

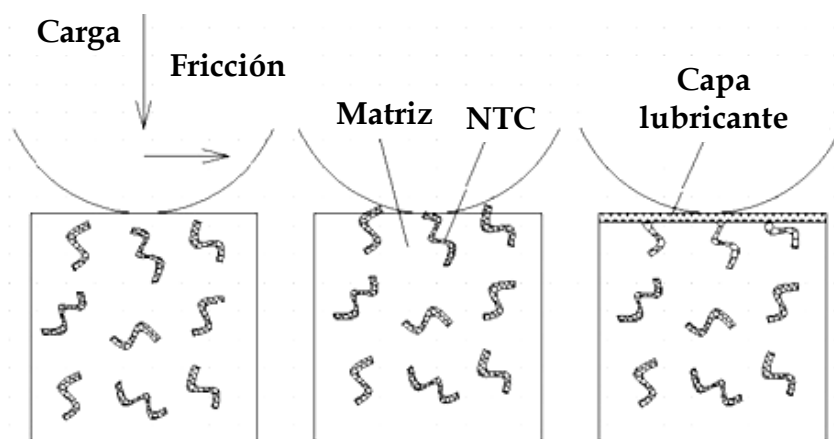


Figura 2.11: Esquema de la formación de la capa lubricante en los composites cerámico que contienen NTC (Puchy et al., 2013).

En el caso de composites en los que la matriz del composite es zirconia, Hvizdos et al. (Hvizdoš et al., 2010) encontraron que la adición de 1,07 % de nanofibras de carbono (NFC) da como resultado un coeficiente de fricción bajo, y se lo relacionó con la formación de una película de carbono en la superficie que induce un fácil deslizamiento entre las superficies debido al efecto lubricante de los NTC. En una investigación posterior, Hvizdos et al. (Hvizdoš et al., 2012), estudiaron el efecto de NFC y NTC en composites con matrices de ZrO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 . Concluyeron que el agregado de una pequeña cantidad de NFC puede disminuir el coeficiente de fricción, mientras que los NTC son menos efectivos para el mismo fin. Por lo tanto, indicaron que para obtener mejores resultados en cuanto al coeficiente de fricción, es importante agregar una mayor cantidad de NTC. Por su parte, Kasperski et al. (Kasperski et al., 2013b) estudiaron el comportamiento tribológico en materiales de 3YZ y NTC usando bolas de alúmina como contraparte. Encontraron que la adición de 5,16% p/p de NTC produce una disminución del coeficiente de fricción (COF) de 0,54 en la zirconia monolítica a 0,14 en el material compuesto; y que con el agregado de un 1% en peso de NTC no se observan grandes cambios en el valor del COF. Más recientemente, Melk et al. (Melk et al., 2015a) estudiaron el comportamiento tribológico en materiales de 3YZ y

NTC, arribando al resultado de que la incorporación de un 2% p/p de NTC produce un aumento importante la resistencia al desgaste, a diferencia de un 1% p/p de NTC, que no produce buenos resultados.

2.5. Actualidad de los compositos cerámicos reforzados con carbono

En los últimos años, el estudio de los materiales cerámicos que emplean fibras como refuerzos ha sido ampliamente reportado (Bunsell and Renard, 2005). Particularmente se ha puesto especial atención en los compositos cerámicos reforzados con nanotubos de carbono (Cho et al., 2009). Se han reportado mejoras notables en propiedades como la dureza (Gan and Kuo, 2001), tenacidad (Cho et al., 2011; Zhan and Mukherjee, 2004) resistencia a la flexión (Ning et al., 2003), de conductividad térmica (Sivakumar et al., 2007) y eléctrica (Guo et al., 2007; Inam et al., 2010) en compositos cerámicos empleando nanotubos de carbono. En el caso de los compositos de alúmina, se han observado mejoras del 100% en la tenacidad a la fractura y del 20% en la resistencia a la flexión con la adición de sólo un 1% en peso de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) (Fan et al., 2006). Zhan et al. reportaron una mejora de 13 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica con 15% en volumen de NTC de pared simple (Zhan et al., 2003b).

El grafeno tiene propiedades eléctricas (Geim and Novoselov, 2007), mecánicas (Lee et al., 2008) y térmicas (Balandin et al., 2008) similares en comparación con los NTC. La principal ventaja de utilizar grafeno en vez de NTC es que el área superficial específica del grafeno es más alta (Fan et al., 2010) y tiene menor tendencia a aglomerarse, lo que conduce a una mejor dispersión en una matriz (He et al., 2009), mientras que los NTC, como se ha comentado anteriormente, requieren una modificación superficial para su incorporación en la matriz cerámica (Cho et al., 2009). No obstante, se ha demostrado que es posible obtener una distribución homogénea de los NTC hasta en concentraciones muy altas (10%p/p) sin ningún tipo de tratamiento químico previo (Suárez et al., 2013b).

En vista de estas propiedades y ventajas, la incorporación de grafeno en materiales cerámicos como refuerzo tiene un gran potencial (Porwal et al., 2013).

A pesar de esto, el uso del grafeno en lugar de NTC aún es un tema de discusión ya que cada uno presenta características particulares que hacen posible su uso en aplicaciones específicas. Si bien ambos materiales podrían producir conductividad eléctrica a partir de cierta concentración, si se los analiza como lubricante in situ, el grafeno no podría cumplir esta función ya que consta de una única capa mientras que el NTC podría desprenderse en capas lubricando el material que conforma la matriz.

Por otro lado, la producción de grafeno a gran escala todavía está siendo estudiada y actualmente, no es posible fabricarlo en grandes cantidades para dar un posible salto industrial.

Las diversas aplicaciones del grafeno van desde los sensores (Choi et al., 2010), ultracondensadores (Stoller et al., 2008), pantallas de cristal líquido (Blake et al., 2008), celdas solares (Wang et al., 2008) hasta composites cerámicos (Walker et al., 2011) y poliméricos (Stankovich et al., 2006).

Capítulo 3

Técnicas de caracterización y métodos de procesamiento

En esta sección se describen las técnicas de caracterización y los métodos de procesamiento de las materias primas, de los materiales conformados de zirconia y de los composites conteniendo ZrO_2 con un 1% p/p de NTC. Algunas de las técnicas que se mencionarán son utilizadas para caracterizar tanto materias primas como materiales sinterizados, tales como difracción por rayos X y microscopía electrónica de barrido.

3.1. Caracterización de materias primas

Los polvos comerciales de ZrO_2 monoclinica, tetragonal y cúbica fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), medidas de potencial zeta y por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los nanotubos de carbono (NTC) además de DRX y medidas de potencial zeta, fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía Raman, potencial Z y microscopía electrónica de transmisión (MET).

3.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de enorme utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido (Bruni, Y.L., 2013; Klug and Alexander, 1974).

La DRX es el resultado de la interacción de radiación electromagnética (en la región de los rayos X) con los átomos de un sólido, cuando las distancias entre éstos en la estructura cristalina es comparable con la longitud de onda de la radiación. En ciertas direcciones, (ángulos de incidencia, θ) los rayos dispersados elásticamente interfieren constructivamente. Estos valores de θ , la longitud de onda de los rayos (λ) y el espaciado interplanar (d_{hkl}) están relacionados por la ecuación de Bragg (Ecuación 3.1):

$$2d_{hkl} * \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Dependiendo de las condiciones de interferencia cada plano de átomos produce una serie de n reflexiones, a partir de los cuales puede calcularse la distancia interlaminar empleando la ecuación de Bragg. Cada compuesto tiene su propio set característico de valores d_{hkl} e intensidades (patrones), las cuales son utilizadas para su identificación (Ladd and Palmer, 2013; Lifshin, 1999).

En el diagrama de rayos X quedan definidos los picos correspondientes a cada una de las fases presentes en la muestra analizada con su posición (2θ) e intensidad. La intensidad de los picos se relaciona con la cantidad de cada fase presente y con la disposición de los átomos en la celda (unidad de la estructura cristalina).

Para determinar las fases existentes en las materias primas se llevó a cabo la difracción de rayos X. La cuantificación de las mismas se realizó mediante el método de refinamiento estructural Rietveld.

Tanto las muestras en polvo como las sinterizadas se analizaron utilizando un difractómetro Philips 3020 modelo PW 10 operando a 40 kV y 30 mA con radiación Cu K α en el intervalo $10 < 2\theta (^{\circ}) < 70$, con un conteo de 2 s/paso y tamaño de paso de $2\theta = 0.04^{\circ}$.

3.1.2. Microscopía de electrónica de barrido (MEB)

El tamaño de grano y la morfología de los polvos de zirconia se observaron mediante microscopía electrónica de barrido. La preparación de las muestras consistió en la dispersión de los polvos en agua y luego se dejó evaporar sobre un vidrio.

Para ello se utilizó un microscopio electrónico FEI Quanta 200 en alto vacío y con un detector de electrones secundarios. Las imágenes fueron tomadas con diferentes magnificaciones.

3.1.3. Estimación del diámetro equivalente de los polvos de zirconia

El diámetro equivalente de las partículas de zirconia monoclinica, tetragonal y cúbica fue calculado a partir de la superficie específica y de la densidad teórica de cada polvo. Considerando que las partículas tienen forma esférica:

$$A_p = 4\pi r^2 ; \quad V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (\text{Ecuaciones 3.2})$$

donde A_p y V_p son el área y volumen de una partícula, y r es el radio de la misma. La superficie específica (S_e) se puede definir como:

$$S_e = \frac{A_p}{m_p} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde m_p es la masa de una partícula, que se puede expresar en términos de la densidad (δ) y el volumen (V_p) como:

$$m_p = \delta V_p \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Si se reemplaza V_p en la Ecuación 3.4, luego A_p y m_p en la Ecuación 3.3 y se despeja el radio de la partícula:

$$r = \frac{3}{S_e \delta} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Si se multiplica este radio por 2 se obtiene como resultado el diámetro equivalente (d_e):

$$d_e = 2r \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

3.1.4. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En el caso de la espectroscopía infrarroja la luz irradiada está en el rango de 400-700 nm. El objetivo de esta técnica es medir la diferencia entre el primer nivel de vibración y el siguiente, que es característico de cada molécula. Para esto se irradia con diferentes energías sobre la molécula a estudiar y si la energía coincide con aquella del modo vibracional, entonces la molécula absorbe energía y se produce la transición del modo vibracional basal al modo de vibración excitado.

Una de las aplicaciones de esta espectroscopía es la determinación de grupos funcionales en una muestra. En el sistema que aquí se estudia (nanotubos de carbono antes y después del tratamiento ácido a diferentes temperaturas) la espectroscopía IR permite la identificación de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos de carbono.

Se utilizó un espectrómetro IR-Bruker Vertex 70 en el rango 500-4000 cm^{-1} de longitudes de onda. Este rango de números de onda corresponde a lo que se conoce como infrarrojo medio o MIR, que se caracteriza por provocar transiciones en los modos fundamentales de vibración (estiramiento, flexión, tijereteo). Las muestras analizadas fueron dispersadas en KBr.

3.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Una de las aplicaciones de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es el estudio de las superficies. Este estudio permite detectar los elementos presentes en la superficie, cuantificarlos y en casos particulares con los estudios adecuados se puede obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes en esas superficies.

La misma consiste en irradiar la muestra con fotones de rayos X, provenientes de una fuente de excitación $K\alpha_{1,2}$ de Mg o Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente. Cuando un fotón interacciona con un electrón de la superficie, la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, y como resultado se produce la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética. La energía cinética de los fotoelectrones, una vez que salen de la superficie de la muestra, se mide por varias

técnicas aunque la más común es la de cambio de dirección de los electrones mediante analizadores electrostáticos o magnéticos. Estos analizadores electrostáticos permiten medir la energía cinética que el equipo transforma en energía de enlace. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónico, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental (Gamba, 2017).

Para los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) se utilizó una fuente de rayos X XR50, SPECS y un analizador de energías Hemiesférico PHOIBOS 100 MCD, SPECS, con las siguientes condiciones de operación: fuente Mg K α (1253.6 eV), 13 KV 300W y analizador de energía de transmisión fija (FAT) (Energía de paso 10 eV). La cuantificación (en átomos por ciento) se realizó teniendo en cuenta las sensibilidades relativas y suponiendo que los elementos se encuentran distribuidos homogéneamente en el volumen analizado. Los ajustes del pico de C 1s se realizaron utilizando un producto de funciones gaussiana y lorentziana con anchos a media altura compatibles con la resolución utilizada.

3.1.6. *Espectroscopía Raman*

La espectroscopía Raman, a diferencia de la FTIR (descrita en la sección 3.1.3.) mide la energía de la luz dispersada inelásticamente luego de irradiar una muestra con un haz de longitud de onda conocida.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía, pero sí para cambiar al siguiente estado vibracional de la molécula. Al igual que por IR, por espectroscopía Raman se obtiene el valor de la diferencia entre el modo basal de vibración y el excitado.

La espectroscopía Raman es una de las técnicas experimentales más usadas en el estudio de las nano-estructuras de carbono irradiadas, debido a su alta sensibilidad a la presencia de defectos en la red cristalina. Los materiales de carbono con hibridación sp² (grafeno, grafito, nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, etc) presentan características estructurales propias que los diferencian entre sí. El material de carbono sp² fundamental es el grafeno, que tiene el espectro más simple y fundamental, y que

presenta la banda característica que aparece en todos los materiales de carbono sp^2 : la banda G de primer orden, donde el símbolo G se usa para denotar "grafítico" (Saito et al., 2011).

La utilidad de la espectroscopía Raman en el estudio de nanotubos de carbono está relacionada con la banda D, que sólo aparece en los espectros Raman de los materiales que presentan defectos de red u otro tipo de desorden (Codorniu Pujals, 2013). La banda D ocurre a aproximadamente 1350 cm^{-1} .

Un parámetro importante en el estudio de la superficie de los nanotubos de carbono modificados químicamente es la relación de intensidades entre la banda D y la banda G (I_D/I_G). Esta relación depende de la conformación estructural del material de carbono (Kastner et al., 1994). Dado que no hay materiales de carbono reales libres de defectos, la relación de intensidades I_D/I_G proporciona una medida sensible del grado de desorden en los materiales de carbono sp^2 (Saito et al., 2011). La relación de intensidades I_D/I_G depende de la concentración de defectos en la red cristalina (Codorniu Pujals, 2013).

La sensibilidad de esta técnica a las modificaciones y defectos de red de las estructuras carbonosas ha sido usada en el estudio del proceso de amorfización en grafito y otros materiales carbonosos (Ferrari and Robertson, 2000).

En las medidas se utilizó un equipo Raman Jobin Yvon Lab HR-Raman con una longitud de onda de $514,5\text{ nm}$. Las intensidades de cada banda fueron estimadas empleando funciones lorentzianas.

3.1.7. Potencial zeta

En el proceso de heterocoagulación resulta de vital importancia saber cuál es la carga superficial de los polvos que conformarán el compuesto, es decir, de la zirconia cúbica y de los nanotubos de carbono.

Experimentalmente no es posible medir la carga superficial de una partícula, por lo que se recurren a diferentes técnicas que permiten aproximarse a ese valor. Una manera de estimarla es midiendo el potencial zeta de una suspensión. Cuando una partícula coloidal –como la zirconia o los nanotubos de carbono– se suspende en agua, desarrolla una red de carga eléctrica en su superficie. Según el modelo de la doble capa

eléctrica, se forma una capa de contra-iones (iones de carga opuesta a la de la partícula) llamada capa de Stern donde el potencial eléctrico decae linealmente con la distancia; fuera de esta capa “fija”, en un área nebulosa o capa difusa, hay distintas composiciones de co-iones (iones de carga igual a la de la partícula) y el decaimiento del potencial eléctrico con la distancia es exponencial. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución (Tschapek et al., 1989). El potencial en el plano donde se unen la capa difusa y la de Stern se conoce como potencial zeta y es de especial importancia ya que puede ser medido de manera muy simple, por microelectroforesis, potencial de difusión o potencial de *streaming* y otorga información sobre la distribución de los iones en la interfase sólido/líquido, e indirectamente, sobre la carga superficial del material (Gamba, 2017).

Las medidas de potencial zeta basadas en la técnica de microelectroforesis, consisten en someter a una suspensión a la acción de un campo eléctrico; como consecuencia, las partículas migran en el campo y su velocidad y sentido están relacionados con su potencial zeta a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (Hunter, 1981).

Las medidas de potencial zeta se utilizaron con el objetivo de conocer las cargas superficiales de los polvos de ZrO_2 cúbica (8YZ) y NTC, que son los que formarán los materiales compuestos planteados en este trabajo. Este conocimiento es de vital importancia a la hora de llevar a cabo la heterocoagulación, procedimiento empleado para la formación de los composites de 8YZ+NTC. Además esta técnica se utilizó para observar el efecto del tratamiento ácido a distintas temperaturas sobre los NTC a nivel de cargas superficiales.

Para las medidas se prepararon suspensiones dispersando los polvos de zirconia y de NTC (por separado) en agua desionizada. Se utilizó un analizador de potencial zeta Zeta Plus, Zeta Potential, Brookhaven Instruments Corporation, USA, en el rango de pH de 3-11. Los valores de pH fueron ajustados con soluciones de HCl y KOH.

3.1.8. Microscopía electrónica de Transmisión (MET)

La morfología de los NTC y del composito en polvo de ZrO_2 y NTC se observó mediante microscopía de transmisión (MET). Esta microscopía puede alcanzar una mayor resolución que la MEB.

El análisis de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de transmisión Zeiss EM109 Turbo, equipado con una cámara digital Gatan ES1000W (11 megapixel) y una grilla de cobre de malla 200 cubierta con una membrana hidrofílica y acrílica añadida a grafeno.

3.2. Métodos de procesamiento

3.2.1. Tratamiento ácido (sulfonítrico) de NTC

Se empleó el tratamiento ácido a diferentes temperaturas con el objetivo de funcionalizarlos, para conseguir una buena dispersión en agua de NTC y generar grupos funcionales que serán esenciales en el proceso de formación del composito ZrO_2 +NTC, es decir, en la heterocoagulación.

El tratamiento ácido produce la ruptura de algunos enlaces carbono-carbono cambiando la hibridación sp^2 a sp^3 , formando grupos funcionales que aumentan la reactividad de los NTC y dan lugar a una buena dispersión.

Se mezclaron 1,25 g de NTC con 160 ml de una mezcla de H_2SO_4 98% y HNO_3 65% en una relación 3:1 v/v, agitando constantemente durante 20 min (Figura 3.1 a). Las temperaturas de tratamiento fueron 50, 90, 110, 130 y 150 °C.

Las mezclas se lavaron con agua destilada hasta obtener un pH cercano a 7 (Figura 3.1 b). Las suspensiones finales se dejaron secar en estufa a 110°C hasta evaporar toda el agua.



Figura 3.1: a) Tratamiento ácido y b) lavado de NTC tratados con ácido.

3.2.2. *Heterocoagulación*

El proceso de formar los materiales compuestos de ZrO_2 +NTC por heterocoagulación consta en decorar los NTC individualmente con las partículas de zirconia. Esto implica incorporar suavemente una suspensión estable de NTC a una suspensión también dispersa y estable de zirconia, manteniendo esta última en agitación constante. El pH de ambas suspensiones debe ser el mismo, tal que la diferencia entre las cargas superficiales de las mismas sea apreciable –más adelante se demostrará que el pH óptimo para realizar la heterocoagulación electrostática entre 8YZ y NTC es de aproximadamente 4. La mezcla turbulenta se deja agitando durante 30 minutos y, finalmente, se recogen los NTC decorados individualmente con zirconia que decantaron dejando un sobrenadante completamente transparente (Figura 3.2) (Estili et al., 2012).

3.2.2.1. *Dispersión de nanotubos de carbono*

Para llevar a cabo la heterocoagulación se realizó el tratamiento sulfonítrico antes descrito, con la diferencia de que el lavado se realizó hasta que el pH de la suspensión fuera de aproximadamente 4. Los NTC se dejaron en suspensión en agua desionizada (aproximadamente 1g de NTC en 500 ml de agua desionizada). La suspensión de NTC

se coloca en el ultrasonido y se agita durante una hora. Esta acción se repite aproximadamente siete veces, con una duración de 1 hora por vez. La agitación de la suspensión permite separar los aglomerados y, el ultrasonido, dispersar los NTC contenidos en ellos.

3.2.2.2. Dispersión de la zirconia

El polvo de zirconia también tiende a aglomerarse, por lo que es necesario dispersar las partículas de zirconia en suspensión. Para ello se utilizó un molino de bolas con elementos moledores de zirconia de 5 mm de diámetro. Se utilizó agua desionizada y se colocó la suspensión en el molino durante 7 horas. La suspensión resultante se ajustó a pH~4 empleando HCl. Luego de la molienda se llevó la suspensión al ultrasonido aproximadamente por 3 horas.

3.2.2.3. Heterocoagulación

Una vez que las suspensiones de zirconia y de NTC están dispersas y ajustadas a un pH de aproximadamente 4 se lleva a cabo la heterocoagulación. Para ello se añade gradualmente la suspensión de NTC a la suspensión de zirconia y esta mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos. Al completarse este tiempo se apaga el agitador y se deja decantar el material heterocoagulado. Debido a la atracción electrostática generada entre las partículas de zirconia (con cargas superficiales positivas) y los nanotubos de carbono (con su superficie cargada negativamente) esta operación tarda sólo algunos segundos (Figura 3.2).

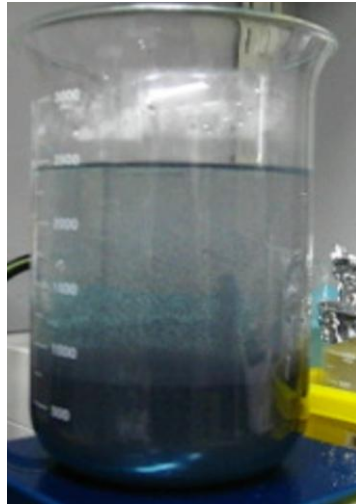


Figura 3.2: Suspensión de $\text{ZrO}_2+1\%\text{NTC}$ en heterocoagulación.

3.2.2.4. *Secado*

Una vez que ha decantado todo el polvo del compuesto generado durante la heterocoagulación, se procede al secado del mismo. Para ello se utilizó una platina calefactora a 280°C durante 4 días. Finalmente los polvos secos se muelen en un molino de ágata y se los hace pasar por un tamiz de malla #60 (pasante $250\ \mu\text{m}$).

3.2.3. *Prensado uniaxial*

El prensado es un proceso mediante el cual los polvos cerámicos confinados en un molde rígido son compactados mediante la aplicación de presión.

En el prensado uniaxial la presión se aplica en una única dirección mediante un pistón o émbolo rígido.

El conformado de piezas prensadas se llevó a cabo en una prensa uniaxial utilizando un probetero de diámetro $\phi = 15\ \text{mm}$. La presión aplicada fue de 50 MPa, y para cada probeta se pesó 1 g de polvo.

3.2.4. *Molino planetario*

Con el objetivo de homogeneizar y ver si es posible disminuir el tamaño de partícula de los polvos de los compuestos formados por heterocoagulación, se llevó a cabo la molienda de los mismos por vía húmeda en un molino planetario. La mezcla en polvo se dispuso en un molino planetario FRITSCH Planetary Micro Mill

PULVERISETTE 7 con agua durante 50 min utilizando ciclos de 1 minuto de molienda y 3 minutos de descanso entre ciclo y ciclo. Se utilizaron bolas de zirconia de 5mm de diámetro. La velocidad de rotación fue de 1000 rpm.

3.2.5. Sinterización

El sinterizado es esencialmente un proceso físico consistente en el tratamiento térmico con o sin aplicación de presión externa de un polvo (aglomerado de partículas finas) de modo de producir un cuerpo cerámico denso y resistente. La temperatura de tratamiento térmico debe ser eficaz para estimular los mecanismos de transporte de materia que conllevan a la densificación requerida y a la vez debe ser lógicamente inferior al punto de fusión del material (Dal Bó et al., 2013; Kang, 2005).

El proceso de sinterización no depende sólo de la temperatura, sino también del tiempo de permanencia, de la atmósfera utilizada, la presión aplicada, el tamaño de partícula y del equipamiento que se utilice para llevarlo adelante. Existen además otras variables de proceso que afectan a la sinterización, como el empaquetamiento de las partículas, las características propias del polvo, que a diferencia de las primeras resultan difíciles de controlar.

Las variables a optimizar varían dependiendo su aplicación. Por ejemplo, si se desea obtener un material con alta resistencia mecánica, alta dureza y conductividad térmica es necesario reducir al mínimo la porosidad. Por otra parte si el interés está en conseguir un material aislante o filtro cerámico las variables se deben ajustar de modo tal de aumentar la resistencia pero sin ocasionar una disminución en su permeabilidad de gases (Booth, R.F.N., 2017).

Resulta fundamental entonces comprender el efecto de las variables de proceso mencionadas en el sinterizado para poder elegir las condiciones que permitan la obtención de una determinada microestructura del cerámico, de acuerdo a las propiedades del material que sean requeridas para una aplicación específica.

La eficiencia del sinterizado se mide siguiendo la variación de alguna propiedad, generalmente la densidad. Es importante tener en cuenta que el aumento de la temperatura aumenta la cinética del proceso, pero no necesariamente la densidad del producto final (Mari E. A., 1998) . La temperatura de sinterizado influye notablemente

en el tamaño de los granos que se forman en dicho material: a bajas temperaturas es posible obtener un menor tamaño de grano (Kelly y Denry, 2008).

En este trabajo se llevó a cabo el sinterizado de materiales de ZrO_2 de manera convencional. Los materiales $\text{ZrO}_2 + 8\text{vol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (8YZ) además fueron sinterizados por sinterizado en dos pasos (SDP) y sinterizado por *spark plasma sintering* (SPS). Por su parte, los composites de ZrO_2 con 1%p/p de NTC se sinterizaron por SPS. Estas técnicas de sinterizado se describen a continuación.

3.2.5.1. Sinterización Convencional

El sinterizado convencional de los materiales de ZrO_2 y ZrO_2 con distinto contenido de Y_2O_3 se llevó a cabo en un horno eléctrico Thermolyne, con una rampa de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, con un tiempo de permanencia de 3 horas (meseta) en el intervalo de $900\text{--}1500^\circ\text{C}$. Para ello se dispusieron de probetas conformadas por prensado uniaxial en el horno con atmósfera de aire.

3.2.5.2. Sinterización en dos pasos

Habitualmente para obtener materiales cerámicos densos se recurre a la técnica más sencilla que es la sinterización convencional. Sinterizando de esta manera a altas temperaturas se logran obtener materiales con alta densidad, pero a expensas de un crecimiento de grano importante. La permanencia del material a alta temperatura durante un tiempo prolongado con el fin de eliminar la porosidad, trae aparejado un crecimiento de grano significativo que afecta las propiedades mecánicas finales del material sinterizado (Rajeswari et al., 2010).

Se han desarrollado varias técnicas de sinterización para obtener materiales totalmente densificados mediante técnicas no convencionales como *spark plasma sintering* (SPS), prensado isostático en caliente, etc., las cuales son técnicas sofisticadas y costosas. Las técnicas convencionales modificadas como la sinterización a velocidad de calentamiento controlada y la sinterización en dos pasos (Bodišová et al., 2007; Chen and Wang, 2000) son posibles alternativas comercialmente viables. Estas técnicas sólo necesitan un horno convencional y un programa de sinterización cuidadosamente elegido, con el que se puede alcanzar una buena densificación y además un bajo crecimiento de grano ((Rajeswari et al., 2010; Yu et al., 2007)).

La sinterización en dos pasos (SDP) desarrollada por Chen y Wang (Chen and Wang, 2000) es una técnica que permite obtener un material cerámico completamente denso con bajo crecimiento de grano. El proceso consiste en sinterizar primero a una temperatura alta (T1) donde se activa el mecanismo de difusión del borde de grano (relacionado con la densificación) mientras se suprime la movilidad del borde de grano (responsable del crecimiento de grano) (Suárez et al., 2009a, 2009b). En la primera etapa prima la densificación y la eliminación de la porosidad residual. Inmediatamente, en una segunda etapa, se realiza un rápido enfriamiento a una temperatura inferior (T2) la que se mantiene durante un tiempo prolongado (4 - 20 horas). Esta última etapa es la que permite el control del crecimiento de grano. Actualmente esta técnica no está modelada y las mejores condiciones de sinterización se encuentran empíricamente.

Se procesaron probetas mediante prensado uniaxial de 8YZ. Las muestras fueron llevadas primero a una temperatura T1 con una velocidad de 10°C/min, seguido de un segundo paso en la que se mantuvo la temperatura T2 durante 20hs, tiempo utilizado previamente por Mazaheri et al. (Mazaheri et al., 2008). Las temperaturas utilizadas en los programas de sinterización fueron T1 = 1350, 1400 y 1500 °C, y T2 = 1200, 1250 y 1300 °C.

3.2.5.3. *Spark Plasma Sintering (SPS)*

Esta técnica consiste esencialmente en la aplicación de presión uniaxial en simultáneo con una descarga eléctrica de alto voltaje sobre el polvo a sinterizar, lo que da lugar al conocido “efecto Joule” entre las partículas (Tiwari et al., 2009). Durante el sinterizado los electrones provenientes de la descarga eléctrica impactan contra los átomos del material transformándose parte de su energía cinética en calor. Esto genera una corriente de plasma que se propaga por el material activando los mecanismos de transferencia de materia.

Este fenómeno de transferencia de calor interno permite alcanzar velocidades de calentamiento que pueden alcanzar los 1000°C/min. Dentro del SPS las partículas se funden y al mismo tiempo se origina una deformación plástica a nivel superficial. Esta deformación se compensa mediante la aplicación de presión (es posible operar a presiones de hasta 1 GPa (Grasso et al., 2013a)).

El crecimiento de grano en el sinterizado por spark plasma es inhibido dado que los tiempos de permanencia son muy cortos (en comparación con las técnicas convencionales) (Bruni, Y.L., 2013).

En consecuencia, esta técnica permite obtener materiales con alta densidad a temperaturas bajas y en períodos cortos de tiempo de manera rápida y eficiente.

Además de las ventajas expuestas anteriormente, la tecnología SPS cuenta con la capacidad de consolidar polvos sin un pretratamiento de conformado, es decir, el polvo a sinterizar se puede cargar directamente en el equipo (durante el sinterizado se aplica la presión deseada).

El sinterizado por spark plasma permite la sinterización de materiales que contengan carbono dado que se puede trabajar en vacío. Es por esto que esta técnica resulta realmente útil en la densificación del sistema bajo estudio ($\text{ZrO}_2 + 1\% \text{NTC}$) de esta tesis.

En la Figura 3.3 se muestra el esquema de la cámara del SPS. El sistema está provisto de un mecanismo de presurización de un eje vertical, electrodos de presión especialmente diseñados que incorporan un sistema de refrigeración por agua, una cámara de vacío también refrigerada por agua, un mecanismo de control de la atmósfera vacío/aire/argón, un generador de corriente continua, una unidad de control de agua por refrigeración, una unidad de medición de temperatura, una unidad de presión aplicada y varios dispositivos de seguridad (Hungria et al., 2009; Wolff et al., 2012).

En general se utilizan electrodos de grafito que tienen la característica de proveer una atmósfera reductora de sinterización alrededor de la muestra. En general el sinterizado SPS se realiza en vacío de modo de eliminar los gases producidos durante el proceso.

Los composites preparados por heterocoagulación se sinterizaron por spark plasma en un equipo SPS ('Dr. Sinter', SPS-1050, Sumitomo, Kawasaki, Japón) (Figura 3.4). Los polvos se dispusieron en un molde de grafito de 25 mm diámetro. Para obtener una pieza de 25 x 4 mm se pesaron 12 g del polvo. Esta cantidad se calculó a partir de la densidad del composite (Apéndice I).

La temperatura del proceso se midió usando un pirómetro focalizado en la superficie del molde interno (a 0,75 cm de la muestra).

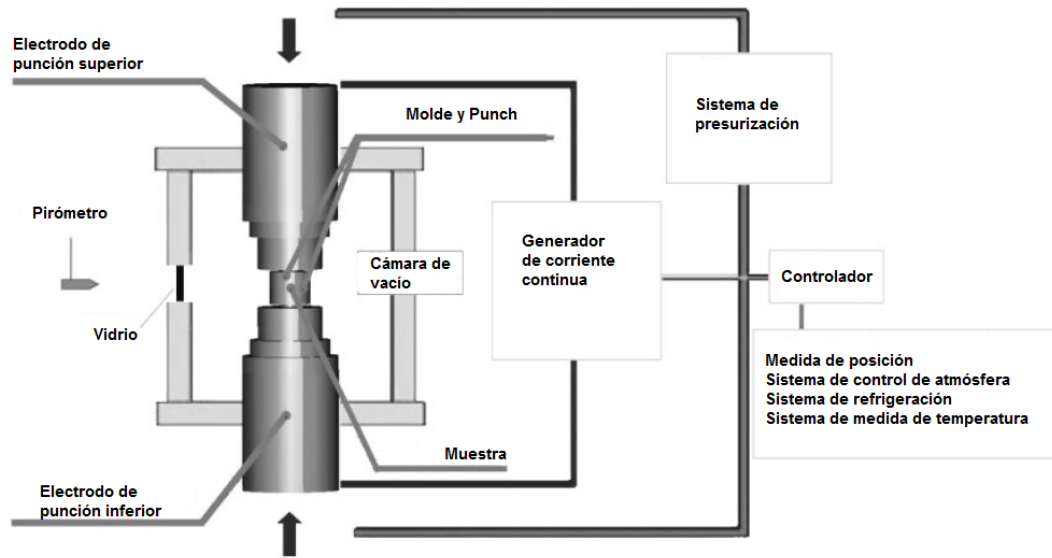


Figura 3.3: Esquema de un equipo de SPS (Grasso et al., 2013b).

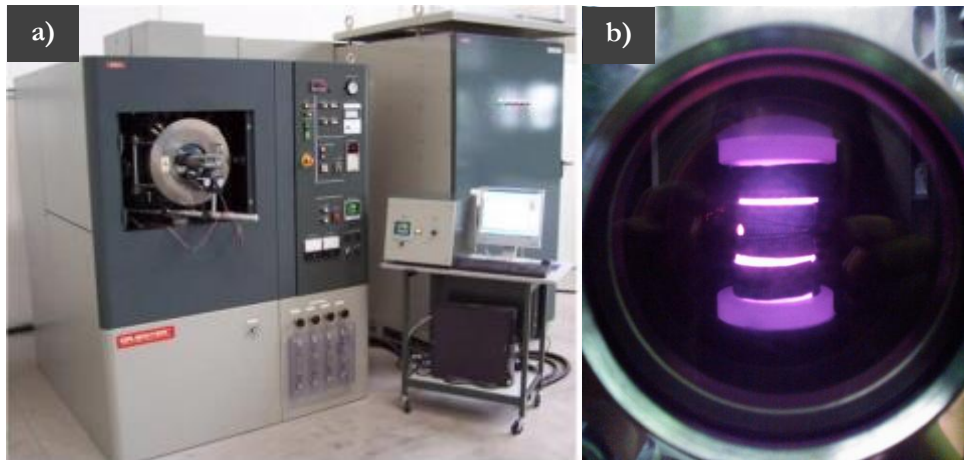


Figura 3.4: a) Equipo Spark Plasma Sintering (SPS). b) Cámara del SPS.

El programa de sinterización fue el siguiente: se calentó desde temperatura ambiente hasta los 600°C y se mantuvo esta temperatura durante 12 minutos. Luego se llevó hasta la temperatura de sinterización (1200 y 1300°C) mediante una rampa de calentamiento de 50°C/min (Figura 3.5). El tiempo de permanencia fue de 10 minutos y la presión aplicada fue de 75 MPa. Una vez terminado cumplido el tiempo de meseta el sistema se enfría hasta los 600°C en 20 minutos y finalmente se deja enfriar hasta la temperatura ambiente.

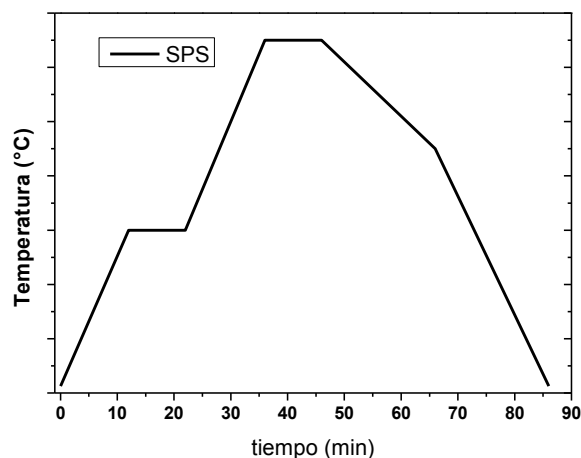


Figura 3.5: Programa de sinterización por SPS.

Cabe aclarar que durante el sinterizado la presión puede variar debido a las variaciones del tamaño de la muestra, generadas por la dilatación y contracción de la misma durante el sinterizado. Es importante el control de la presión aplicada, los electrodos de grafito soportan presiones de hasta 100 MPa.

3.2.5.4. Sinterizado en horno con atmósfera de N_2

Otra manera de sinterizar los composites que contienen carbono es en atmósfera no oxidante. El sinterizado en vacío, en atmósfera neutra o reductora son algunas posibilidades de evitar la combustión del carbono. En este trabajo se llevó a cabo el armado de un horno tubular de carburo de silicio que soporte altas temperaturas, se hizo circular nitrógeno y ambos extremos del tubo y se bloquearon parcialmente para que exista cierta presión positiva en el interior de la cámara (Figura 3.6).

El caudal de gas utilizado fue de 0,75 l/min durante todo el sinterizado. El programa de calentamiento fue el siguiente: primero se usó una rampa de 10°C/min hasta los 800°C, luego una velocidad de 5°C/min hasta 1400°C y se mantuvo a esa temperatura por 3 horas.

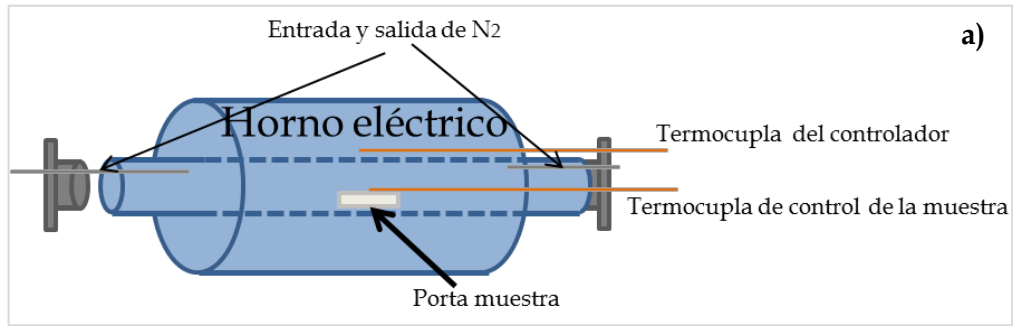


Figura 3.6: a) Esquema del horno empleado para la sinterización en atmósfera de N₂. b) Foto del horno.

3.3. Caracterización de los materiales

3.3.1. Método de Arquímedes para medición de densidad y porosidad

La densidad y porosidad de los materiales aquí estudiados se midió por el método de Arquímedes (ASTM C373-88-2006).

La densidad aparente se puede definir como el cociente entre la masa seca y el volumen total de la muestra (incluyendo el volumen de poro):

$$\delta = \frac{m_s}{V_T} = \frac{m_s}{V_S + V_P} \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

donde δ es la densidad aparente, m_s es la masa seca, V_T es el volumen total, V_S es el volumen de sólido y V_P es el volumen de poro.

La porosidad abierta representa la cantidad de poros dentro del material, y se puede escribir como:

$$\frac{V_p}{V_T} = \frac{V_p}{V_S + V_P} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

El método consiste en medir la masa de la muestra seca y la masa de la muestra con los poros ocupados por un líquido de densidad conocida (que puede ser agua o kerosene) y con estos valores se determina el volumen de poro (V_P).

Luego se mide la masa sumergida en el líquido y finalmente, el empuje de la muestra sumergida, que proporciona el volumen que ocupa el material sin tener en cuenta los poros (V_S).

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El estudio de la relación entre la estructura y las propiedades macroscópicas es un factor importante en el desarrollo de los materiales cerámicos. La microestructura del material constituida por las fases cristalinas, los poros, la fase vítrea, los bordes de grano, etc., afectan al comportamiento del material.

Estos aspectos microestructurales dependen de factores tales como la naturaleza química y cristaloquímica de las materias primas y el procesamiento del material.

En el presente trabajo de tesis se realizó el análisis microestructural con las siguientes condiciones experimentales:

- Las probetas fueron incluidas en baquelita. De esta manera es más fácil manipularlas y mejora notablemente la retención de las aristas de las probetas.
- El desbaste grueso se hizo con abrasivo fijo a base de carburo de silicio (en seco).
- Luego se realizó un segundo desbaste con polvos de carburo de silicio de distintas granulometrías durante por lo menos 5 minutos cada uno, en manera descendente en el tamaño del elemento desbastador, (malla 400, malla 600, malla 1000) en vía húmeda (se utilizó kerosene como lubricante).
- Por último se realizó un pulido con pastas diamantadas sobre telas marca Buehler, también con diámetro descendente, 15, 5, 3 y 1 μm , utilizando

kerosene como lubricante de pulido. La cantidad de tiempo invertido en un paso del pulido de un material debe ser suficiente como para borrar las huellas del paso anterior.

Antes de observar las muestras pulidas en el microscopio se les hizo un tratamiento del tipo *etching* térmico, con el cual se revelaron los bordes de grano de las microestructuras a través de un tratamiento en horno a una temperatura 100°C por debajo de la temperatura de sinterización durante 1 hora y un posterior metalizado con oro (capa conductora) (Elssner et al., 1999).

El equipo utilizado en el presente trabajo de tesis fue SEM FEI Quanta200 en alto vacío, con un detector de electrones secundarios.

3.3.3. *Tamaño de grano mediante imágenes MEB*

A partir de las imágenes tomadas por el microscopio se midió el tamaño de grano en cada muestra de dos formas:

- 1) Indirecta: Se mide el área de la imagen MEB, se cuenta la cantidad de granos y luego se divide el área total de la imagen MEB por la cantidad de granos (suponiendo que los granos tienen forma esférica), dando como resultado el área promedio de los granos del material.
- 2) Directa: se miden los granos directamente desde la imagen utilizando el programa Image J.

3.3.4. *Dureza Vickers*

La dureza es una propiedad de los materiales que se puede definir como la resistencia a la penetración permanente bajo carga estática o dinámica que tiene un material, luego de realizarle varios ensayos. Existe estrecha correlación entre la dureza y la resistencia de un material. El ensayo Vickers consiste en presionar un indentador de diamante sobre la superficie pulida del cerámico a una determinada carga y durante cierto tiempo de modo que al remover la carga, aparezca lo que se conoce como “impronta” o huella de geometría piramidal (Figura 3.7), cuyas dimensiones establece la resistencia de cada material a ser deformado plásticamente (Suárez et al., 2013b).

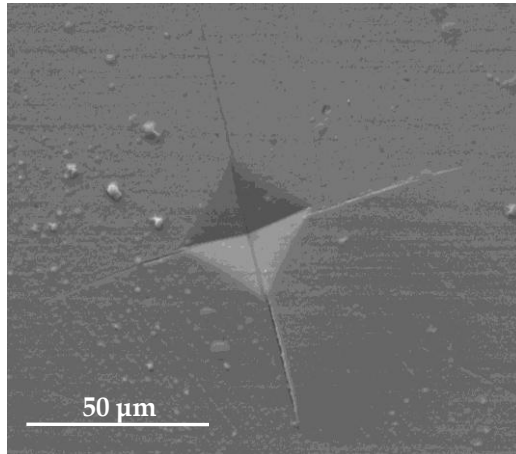


Figura 3.7: Impronta de la indentación tipo Vickers.

Considerando la carga aplicada, el tiempo de aplicación de dicha carga y midiendo con microscopio las diagonales de la impronta producto de la indentación, se puede calcular mediante la siguiente ecuación la dureza del material:

$$H_v = 0,47 \frac{P}{a^2} 9,8 \times 10^3 = 1,854 \frac{P}{a^2} \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

donde:

P : carga que se suministra al penetrador (kg).

a : longitud promedio de la diagonal de la indentación (μm).

La dureza de los materiales se evaluó utilizando el método de Vickers según norma ASTM C-1327 (ASTM 1999) utilizando un durómetro Buehler, Identamet 1100 Serie Test Macro Vickers modelo 1950-1126. Sobre cada probeta se realizaron al menos 5 medidas, aplicando una carga de 0,5 kg durante 15 seg.

3.3.5. Tenacidad a la fractura

La tenacidad de fractura se define como la resistencia que opone un material al agrietamiento rápido (frágil) bajo condiciones de carga constante o incremento de carga. Esta propiedad es función de la población de defectos, del tamaño de los mismos, los esfuerzos, y de otras propiedades de los materiales. A nivel atómico, que se fracture un material no es más que unos átomos se alejen de otros, en otras palabras

romper enlaces. La energía necesaria para romper estos enlaces, macroscópicamente no es más que energía superficial de fractura (Rendtorff Birrer, N. M., 2009).

En las probetas con adecuada microestructura se evaluó la tenacidad a la fractura (K_{IC}) por el método de la indentación a partir de la evaluación de las grietas que se desarrollan en los vértices de la impronta Vickers (Niihara et al., 1982). El cálculo de K_{IC} se realizó mediante la Ecuación 3.10:

$$K_{IC} = \delta \left(\frac{E}{Hv} \right)^{0.5} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

donde E es el módulo de elasticidad (210 GPa para todas la zirconias), Hv es la dureza Vickers, P es la carga en Newton, c es la medida de la grieta en μm y δ es una constante adimensional (0,018). Se realizaron al menos 5 medidas por probeta, aplicando una carga de 1 kg durante 15 segundos. Las medidas se llevaron a cabo en un durómetro Buehler, Identamet 1100 Serie Test Macro Vickers modelo 1950-1126.

No obstante, Sheldon et al. (Sheldon and Curtin, 2004) señalaron que la tenacidad a la fractura de un nanocompuesto puede ser sobreestimada cuando se mide por el método de indentación. En los últimos años se ha puesto en discusión la validez de diferentes métodos de determinación de la tenacidad a la fractura, especialmente en la medida de composites cerámicos que contiene nanotubos de carbono, en los que la dispersión de los mismos en la matriz cerámica es esencial para la determinación de la medida, que depende del procesamiento del composite (Cho et al., 2011). Se ha considerado que el método de la entalla conduce a un resultado más consistente y preciso que la medida por indentación. De cualquier modo, a pesar de las críticas encontradas en la literatura los valores obtenidos por este último método se pueden utilizar para hacer comparaciones cualitativas entre muestras realizadas en el mismo estudio (Bocanegra-Bernal et al., 2016).

3.3.6. Dureza y módulo de elasticidad por microindentación

La microindentación es un ensayo que permite medir la dureza y el módulo de elasticidad de un material. Esta técnica permite registrar de forma continua del

desplazamiento (h) que experimenta un indentador cuando penetra un material, en función de la carga (P) aplicada (Rico et al., 2007).

Uno de los métodos de análisis más utilizados para el análisis de las curvas carga-penetración es el de Oliver y Pharr (Oliver and Pharr, 1992). Este modelo se basa en cálculos analíticos que sirven para determinar la dureza en función de la superficie de contacto entre la muestra y el indentador, y el módulo de elasticidad a partir de la pendiente de descarga y del área de contacto entre el indentador y la muestra (Campo et al., 2005). La dureza Vickers obtenida por el modelo de Oliver y Pharr será denominada H_v^* para diferenciarla de la dureza Vickers medida por el método de indentación Vickers convencional.

El experimento requiere una superficie plana que es penetrada perpendicularmente por un indentador de diamante. La profundidad de la penetración a una carga determinada está relacionada con la resistencia del material a la deformación (Melk, L., 2016).

Las determinaciones de módulo de elasticidad y dureza se llevaron a cabo en un nanoindentador (XP Nanoindenter, MTS, Oak Ridge, EE. UU.) Se realizaron microindentaciones Vickers y se registraron las curvas de profundidad de penetración de la carga durante las pruebas. Los valores de dureza y el módulo de elasticidad dados son los correspondientes a la profundidad máxima de penetración y se calcularon utilizando el método de Oliver y Pharr. Los resultados presentados son el promedio de 9 valores determinados en una disposición de indentaciones de 3×3 . El ensayo se llevó a cabo utilizando una carga de 5 y 10 N.

3.3.7. Resistencia a la flexión

La resistencia a la flexión es otra de las propiedades evaluada en los materiales cerámicos obtenidos por SPS. Este parámetro es ampliamente utilizado en la caracterización de materiales cerámicos.

Las medidas de resistencia a la flexión se realizaron en una máquina de ensayos mecánicos universal (Universal testing machine INSTRON 4483) siguiendo los lineamientos de la norma (ASTM C1161-02). La resistencia mecánica σ_f se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3Ql}{2we} \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

donde σ_f es el módulo de rotura (MPa), Q es la carga final de rotura (Newton), l es la luz de apoyo (span), w es el ancho y e es el espesor de la probeta. La velocidad de aplicación de la carga fue 0,5 mm/min.

La evaluación de la resistencia a la flexión se realizó sobre 4 probetas para cada material.

3.3.8. Dilatometría

Mediante dilatometría se observaron las variaciones dimensionales de los materiales 8Y, cuando se someten a un determinado tratamiento térmico.

Para los estudios dinámicos se ha empleado un equipo Rigaku con soporte y palpador intercambiable de alúmina hasta 1600°C.

Se prensaron de 8YZ probetas de dimensiones 3,5 x 3,5 x 10 mm utilizando una presión de 50 MPa. Se realizaron dilatometrías de estas probetas a tres velocidades de calentamiento distintas: 3, 5 y 10 °C/min hasta los 1450°C. Los resultados se utilizaron en la construcción de la Curva maestra de sinterización (CMS) que permite encontrar el valor de energía de activación del proceso de sinterización.

3.3.9. Desgaste

Se define al desgaste como el proceso de remoción de material debido al movimiento relativo de una superficie respecto a otra en contacto. En dicho proceso el material puede ser removido de la superficie y expulsado fuera de la región de contacto. También puede ser transferido a la otra superficie y quedarse adherido a ella, o romperse y generar “debris” (palabra inglesa utilizada para definir los restos generados por rozamiento de dos o más materiales en contacto) que puede quedar, en parte, atrapado en el contacto. En el caso de que se produzca una transferencia de material la pérdida de masa neta de la interfase es cero, siendo una o ambas superficies desgastadas. La evolución de la fricción está vinculada al desgaste, aunque su relación no es bien entendida (Booth, R.F.N., 2017).

Para la caracterización de la fricción se utilizan diferentes técnicas todas ellas basadas en producir el deslizamiento a lo largo de una pista, aplicar una carga normal, y medir la fuerza tangencial de fricción. Para los ensayos de fricción sin lubricación (como los realizados en esta tesis), los equipos más utilizados son los basados en punta sobre disco giratorio *pin-on-disk* y bola sobre disco giratorio *ball-on-disk*. En estos equipos la muestra es plana y está sujeta a un portamuestras que gira a velocidad constante. El contracuerpo puede ser una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo, el ensayo tiene lugar pues sobre una pista de deslizamiento de forma circular. El contracuerpo (bola) pasa muchas veces por el mismo sitio. A lo largo del ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas.

Las pruebas de desgaste se realizaron sobre los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130. Para ello se pulieron las superficies de los cerámicos con pasta de diamante de 3 μm micrones. Se midieron las alturas de la superficie en cinco áreas de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de las superficies pulidas utilizando un microscopio de fuerza atómica AFM (Cervantes, Nanotec Electrónica, España) y se evaluó la rugosidad de las superficies como la media cuadrática (RMS). Los valores informados corresponden al promedio de las cinco determinaciones, los errores fueron determinados como el desvío estándar. Además, se registraron diferentes perfiles de altura a lo largo de las microestructuras (líneas de 10 - 14 μm), y las alturas medidas se correlacionaron con las características microestructurales observadas por AFM. Para entender las diferencias entre ambos cerámicos, el estudio de la rugosidad se completó con la caracterización de las superficies pulidas.

Las pruebas de desgaste se realizaron a temperatura ambiente por contacto bola disco y sin lubricación en un tribómetro (Tribotester UMT-3, CETR, Bruker, Estados Unidos) (Figura 3.8). Los cuerpos de contacto fueron bolas de diámetro 6 mm de ZrO_2 , $H_v = 1300 \text{ MPa}$. Los ensayos se realizaron aplicando una fuerza normal (F) de 2 y 10 N con velocidades de deslizamiento de 0,1 m/s, la frecuencia de contacto fue 7,96 Hz (0,1 m/s) y la distancia total de deslizamiento (S) fue de 500 metros. Durante cada ensayo, el coeficiente de fricción (COF) se registró continuamente.

La caracterización microestructural de las superficies pulidas así como de las huellas de desgaste se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido (MEB, Hitachi TM-1000, Japón; FE-MEB, Hitachi, S-4700, tipo I, Japón).

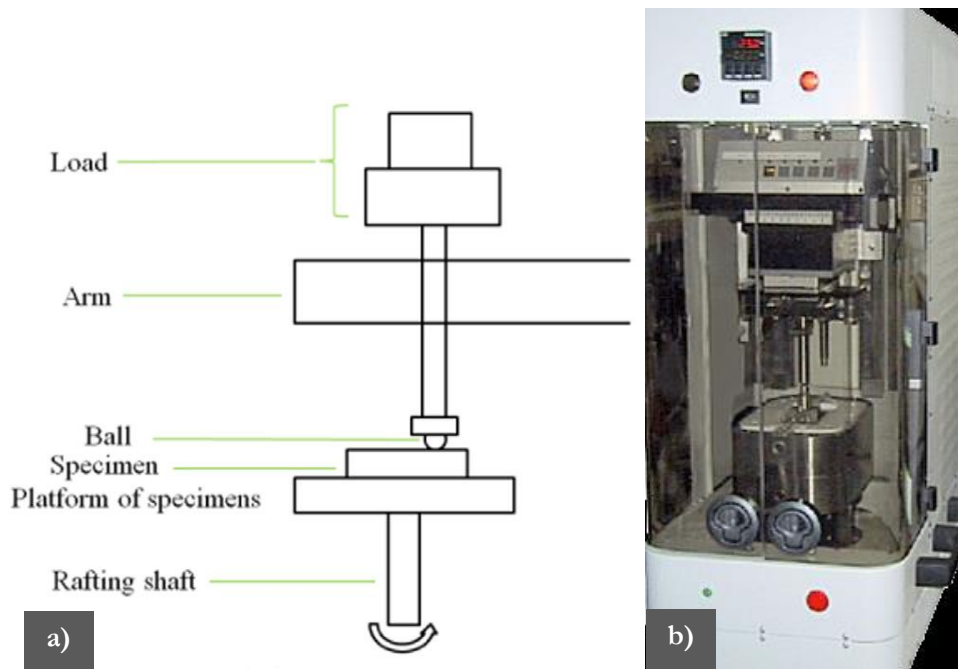


Figura 3.8: a) Esquema y b) Foto del tribómetro utilizado para los ensayos de desgaste.

Un parámetro cuantitativo universal que se usa para caracterizar el desgaste de un material es la tasa de desgaste (k), que representa el volumen del material perdido por carga aplicada y metro recorrido. En los ensayos realizados la tasa de desgaste se calculó mediante la siguiente expresión:

$$k = \frac{V}{F \times S} \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

Donde V es el volumen de material eliminado (mm^3), F es la fuerza normal aplicada (N) y S es la distancia recorrida en el deslizamiento (m).

Capítulo 4

Materias primas

4.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las materias primas utilizadas en el estudio de la sinterización de materiales de ZrO_2 y en el conformado de compositos de zirconia y nanotubos de carbono. Tanto los polvos de ZrO_2 monoclinica, tetragonal y cúbica como los nanotubos de carbono utilizados en este trabajo son comerciales.

La caracterización de los polvos de zirconia comprendió la evaluación del tamaño y morfología de las partículas mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB) y el análisis de fases mediante difracción de rayos X (DRX) y el posterior refinamiento por el método de Rietveld.

Como se comentó anteriormente, la conformación de compositos ZrO_2 /NTC se logra mediante la heterocoagulación de estos polvos, procedimiento en el cual las cargas superficiales cobran importancia. Por lo tanto, es preciso conocer la carga superficial de las suspensiones de ZrO_2 y de NTC, y esto se logra midiendo el potencial zeta. En la conformación de los compositos densos que contienen nanotubos de carbono, la zirconia cúbica (8YZ) opera como matriz (fase mayoritaria del composito). Es por esto que se midió tanto el potencial zeta del polvo 8YZ como el de los NTC.

La estructura cristalina de los nanotubos de carbono (NTC) fue analizada mediante DRX, y mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se observó la forma,

tamaño y características superficiales de los NTC. Los defectos estructurales fueron analizados mediante espectroscopía Raman. La superficie de los NTC también se caracterizó por espectroscopía infrarroja (FTIR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), estos resultados se presentarán en conjunto con los resultados de los NTC oxidados, en el Capítulo 6.

4.2. Zirconia monoclinica, tetragonal y cúbica

En este trabajo se utilizaron polvos comerciales de zirconia Tosoh Corporation (Tokyo, Japón). Los polvos de zirconia monoclinica se denominaron m-ZrO₂, y los que contienen 3 y 8 % mol de Y₂O₃, 3YZ y 8YZ respectivamente. Las especificaciones de los mismos brindadas por el proveedor se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Características de los nanopolvos de zirconia

Características	ZrO ₂ monoclínica	ZrO ₂ tetragonal	ZrO ₂ cúbica
Contenido de Y ₂ O ₃ (mol%)	0	3	8
Superficie específica (m ² /g)	14,3	15,3	6
Densidad (g/cm ³)	5,83	6,05	5,90
Denominación	m-ZrO ₂	3YZ	8YZ
Diámetro medio equivalente ¹ (nm)	72,0	64,8	169,5

4.2.1. Caracterización de los polvos m-ZrO₂, 3YZ y 8YZ

4.2.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de los tres polvos de partida. Luego de realizar el análisis cuantitativo mediante el refinamiento estructural, se observa que la zirconia monoclinica (m-ZrO₂) no presenta manifestación de ninguna otra fase, que la zirconia parcialmente estabilizada (3YZ) presenta picos de la zirconia tetragonal como fase principal (67,3%) y que además, están acompañados por

¹ El diámetro equivalente fue calculado como se indicó en la sección 3.1.3.

pequeños picos correspondientes a la fase monoclinica (32,7%). Debido a la presencia de esta fase, la zirconia tetragonal también se denomina como “parcialmente estabilizada”.

Finalmente, la zirconia totalmente estabilizada (8YZ) sólo presentó los picos correspondientes a la fase cúbica.

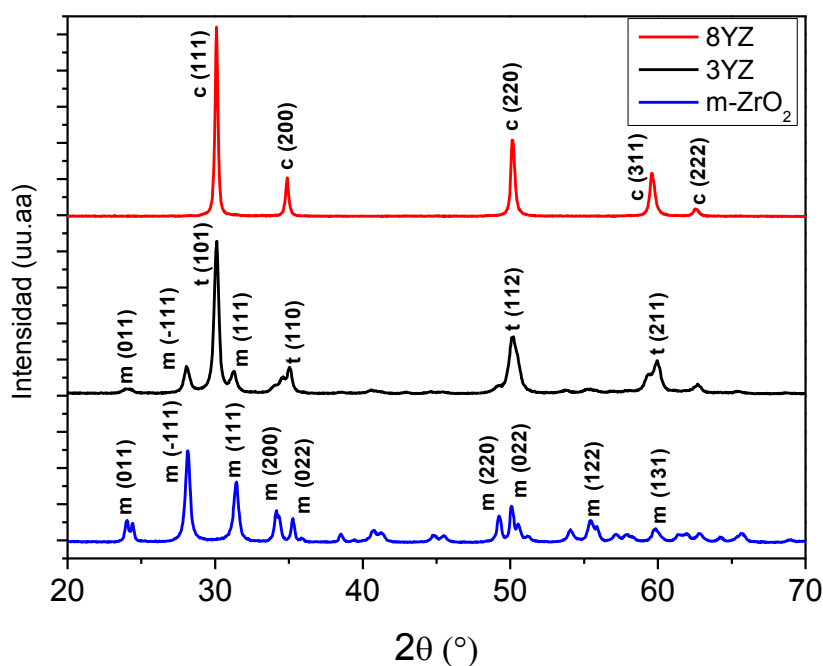


Figura 4.1: Patrones de difracción de los polvos comerciales: m-ZrO₂, 3YZ y 8YZ.

4.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las Figuras 4.2 a, b y c muestran imágenes MEB de los polvos m-ZrO₂, 3YZ y 8YZ respectivamente. Se observa que los tres polvos tienden a aglomerarse y que presentan una morfología redondeada. La distribución de tamaño de partícula está acotada aproximadamente entre 65 y 130 nm en el polvo m-ZrO₂, alcanzando valores de 160 nm en el polvo 3YZ, y entre 120 y 220 nm en el polvo 8YZ.

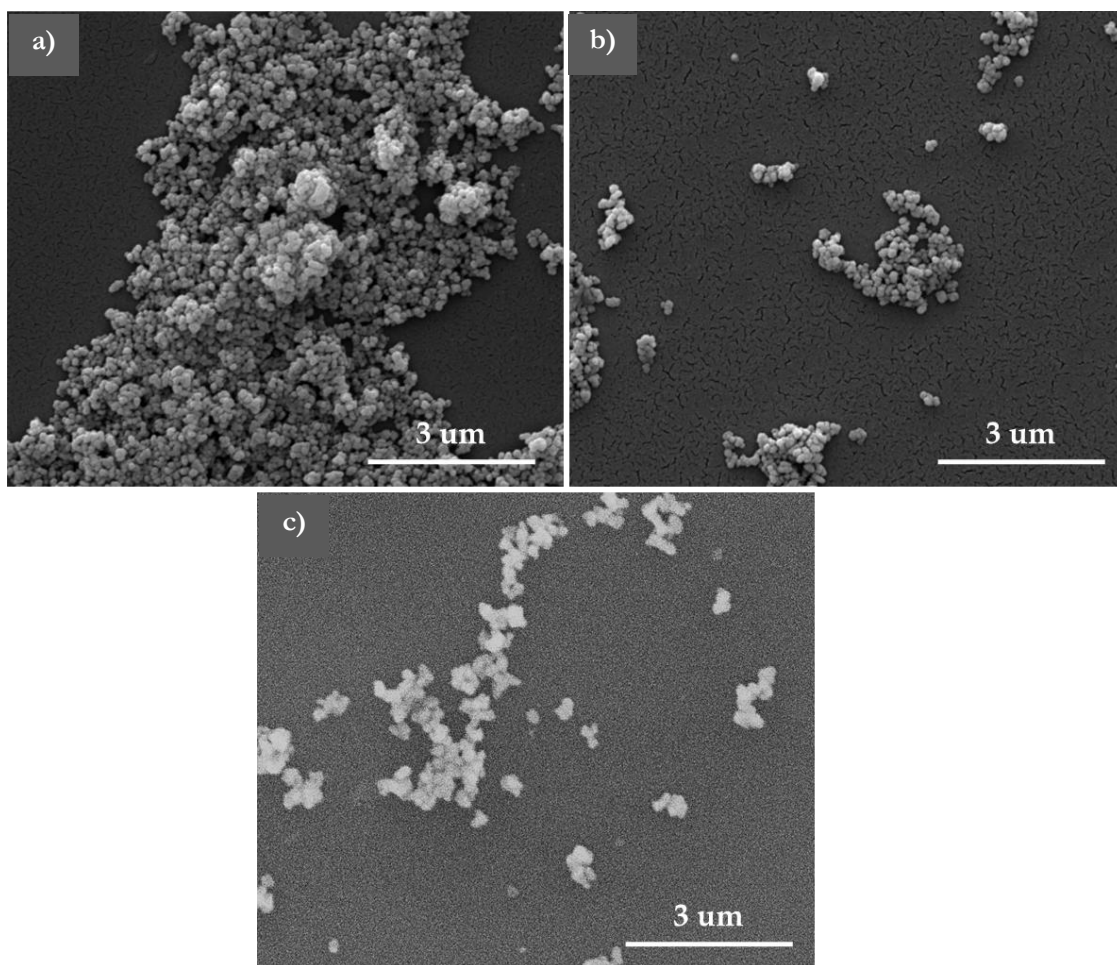


Figura 4.2: Micrografías del polvo de zirconia a) monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$); b) tetragonal (3YZ) y c) cúbica (8YZ).

4.2.1.3. Potencial zeta

Con el objeto de conocer la carga superficial del polvo 8YZ se midió su potencial zeta en función del pH (Figura 4.3). Se observa que la curva de potencial zeta decrece desde valores pequeños hacia valores mayores de pH. A pH menores que $\sim 6,5$ el potencial zeta resulta positivo, y por encima de este valor el potencial zeta es negativo. El pH al cual el potencial zeta es cero se denomina punto isoeléctrico. En este caso, el punto isoeléctrico se encuentra aproximadamente a pH $\sim 6,5$.

La mayor carga superficial positiva se encuentra en un medio ácido (pH ~ 3), y es de aproximadamente 40 mV. La mayor carga superficial negativa se presenta a pH básico (pH ~ 9) y toma un valor de ~ -40 mV.

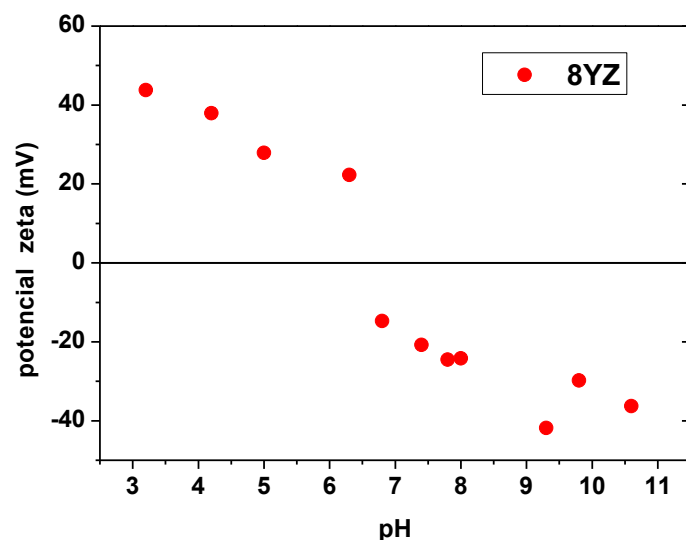


Figura 4.3: Potencial zeta de 8YZ en suspensión acuosa en función del pH.

4.3. Nanotubos de carbono multicapa

Se utilizaron nanotubos de carbono multicapa comerciales Hodogaya Chemical Co., Ltd., Tokio, Japón. Los mismos fueron producidos mediante el método de deposición química de vapor (CVD por su nombre en inglés *Chemical Vapor Deposition*).

Tabla 4.2: Características de a-NTC.

Características		Nanotubos de carbono multicapa
Diámetro de fibra (nm)		40-90
Tamaño de partícula medio	Diámetro (nm)	60
	Longitud (µm)	10
Pureza (%)		> 99,5
Superficie específica (m ² /g)		25-30
Densidad (g/cm ³)		2,1
Denominación		a-NTC

En la Tabla 4.2 se muestran las especificaciones brindadas por el proveedor. Puede notarse la alta superficie específica que presenta este polvo. La dimensión que le

concede el carácter “nano” a este material es su diámetro ya que, como se ve en la Tabla 4.2, la longitud de estas fibras es del orden de 10 μm . A partir de aquí a los nanotubos de carbono sin ningún tratamiento se los denominará a-NTC.

4.3.1. Caracterización de a-NTC

4.3.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.4 muestra el difractograma de a-NTC. En la misma se observa que el pico más intenso se posiciona en $2\theta = 26^\circ$, y corresponde al plano 002 del grafito, que se refiere al espaciado interplanar entre sus capas. A partir de la ley de Bragg se puede obtener la distancia entre las capas concéntricas de grafeno que forman los a-NTC, que resulta ser $d_{002} = 3,42 \text{ \AA}$.

También se observan otros dos picos a $42,5^\circ$ y 54° de 2θ , correspondientes a las reflexiones 100 y 004, respectivamente.

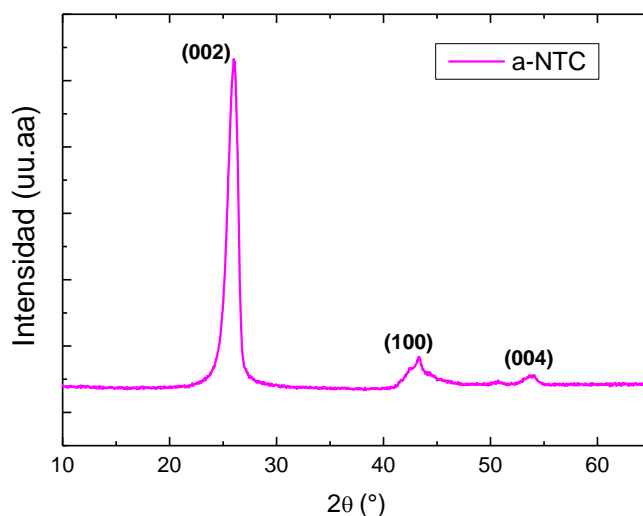


Figura 4.4: Difractograma de a-NTC.

4.3.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las Figuras 4.5 muestran imágenes de los a-NTC tomadas con un microscopio electrónico de transmisión a diferentes magnitudes. Las manchas oscuras que se observan son propias de la malla soporte utilizada en la medición.

En la Figura 4.5 a) puede observarse como los nanotubos aparecen enmarañados unos con otros. La longitud y diámetro de los tubos concuerda con los datos presentados en la Tabla 4.2. También se observan fragmentos de nanotubos de menor longitud.

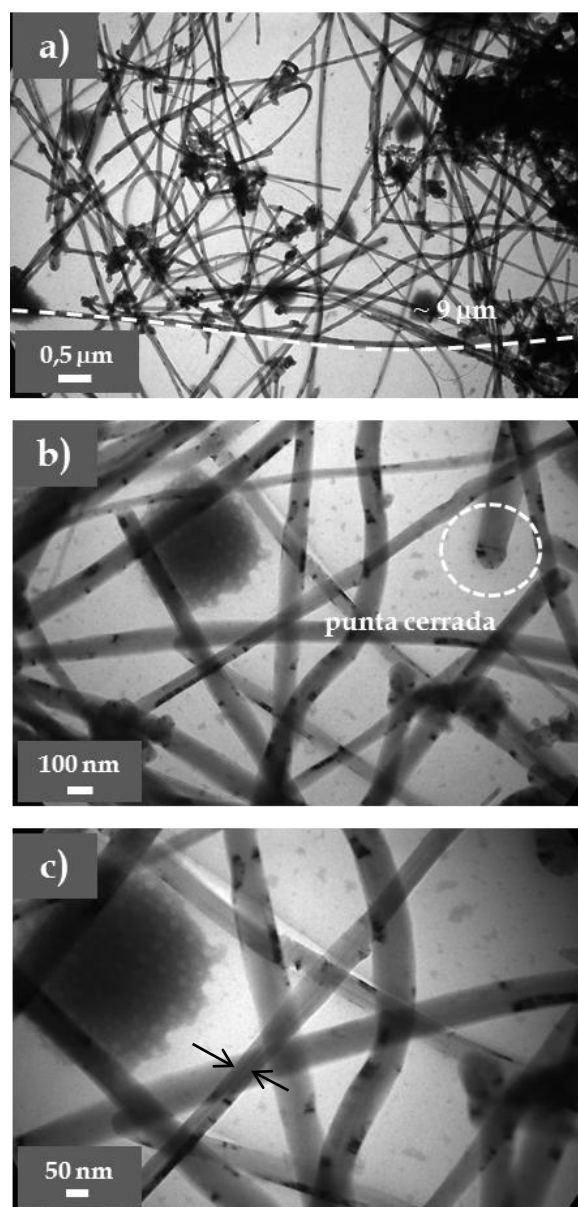


Figura 4.5: Micrografías de a-NTC a distintas magnificaciones. En a) se indica con línea de puntos la longitud de un nanotubo y su valor en μm , y en c) con flechas en negro se indica el hueco en el centro en un nanotubo.

Los nanotubos de carbono están formados por tubos concéntricos de láminas de grafeno y cada extremo de un tubo presenta una estructura de carbono similar a la de un fullereno cortado a la mitad cerrando las puntas del tubo. En la Figura 4.5 b) se indica la punta cerrada de un nanotubo. Tanto en esta figura como en la 4.5 c) se percibe la lisura en las paredes de los tubos.

El hueco observado a lo largo del nanotubo -línea más clara en el centro del nanotubo- en la Figura 4.5 c) confirma que se trata de tubos concéntricos.

4.3.1.3. Potencial zeta

Al igual que en el polvo de 8YZ, se evaluó la carga superficial de los a-NTC a partir de la medida del potencial zeta de una suspensión acuosa de a-NTC. La Figura 4.6 muestra los valores de potencial zeta en función del pH ajustado.

El potencial zeta de los a-NTC disminuye al aumentar el valor de pH. A un pH cercano a 6 el potencial zeta se hace cero, es decir, el punto isoeléctrico se encuentra en $\text{pH} \sim 6$. Por encima de este punto la carga superficial de los a-NTC toma valores negativos; y por debajo de este pH, las cargas son positivas. El rango de valores de potencial zeta está acotado entre -14 mV y 28 mV.

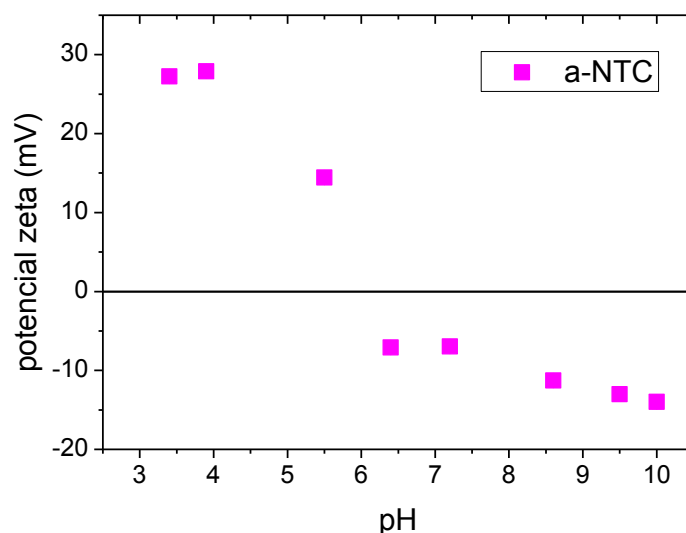


Figura 4.6: Potencial zeta de los a-NTC en suspensión acuosa en función del pH.

El conformado del polvo del compuesto de 8YZ + 1%p/p NTC propuesto en este trabajo se realiza empleando el método de heterocoagulación estática. Para ello debe

existir una diferencia apreciable de cargas superficiales opuestas entre la suspensión de zirconia y la de nanotubos de carbono. En la Figura 4.7 se presenta en simultáneo el potencial zeta de la suspensión acuosa de 8YZ y la de a-NTC. En esta figura puede advertirse que en casi todo el rango de pH estudiado tanto el potencial zeta de 8YZ como el de a-NTC tienen el mismo signo, salvo a pH cercano a 6, donde el potencial zeta de 8YZ toma un valor positivo y el de a-NTC, negativo. Se podría pensar que aquí ocurriría la heterocoagulación de los polvos, ya que las suspensiones presentan cargas opuestas entre sí. Sin embargo a pH~ 6 el potencial zeta de los a-NTC cae muy cerca del punto isoelectrico, y por lo tanto la carga superficial será muy baja y no tendrá lugar la heterocoagulación. Una manera de subsanar este inconveniente es la modificación de la superficie de a-NTC mediante la incorporación de grupos oxidados. La oxidación de los a-NTC empleando una mezcla de ácidos se discutirá más adelante en el Capítulo 6.

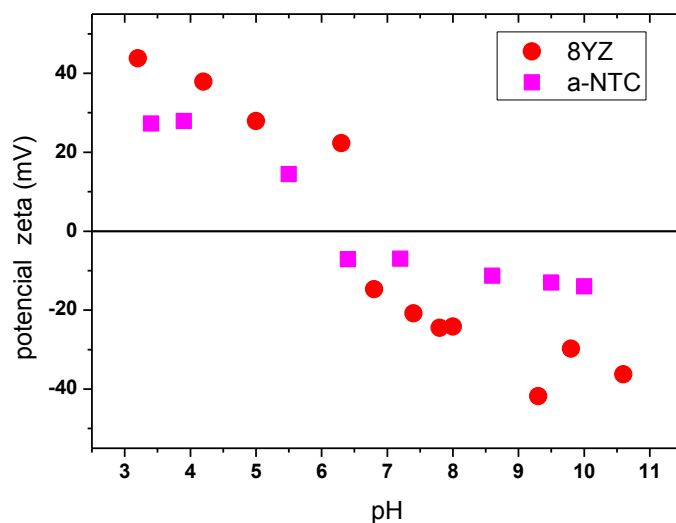


Figura 4.7: Potencial zeta de las suspensiones acuosas de 8YZ y a-NTC en función del pH.

4.3.1.4. Espectroscopía Raman

La Figura 4.8 muestra el espectro Raman de a-NTC. Se observan dos picos o bandas características: la banda D a 1360 cm^{-1} asociada al “desorden” en la estructura gráfica, y la banda G a 1585 cm^{-1} , se asocia con el estiramiento simétrico de los átomos C-C en el plano de la lámina del grafeno.

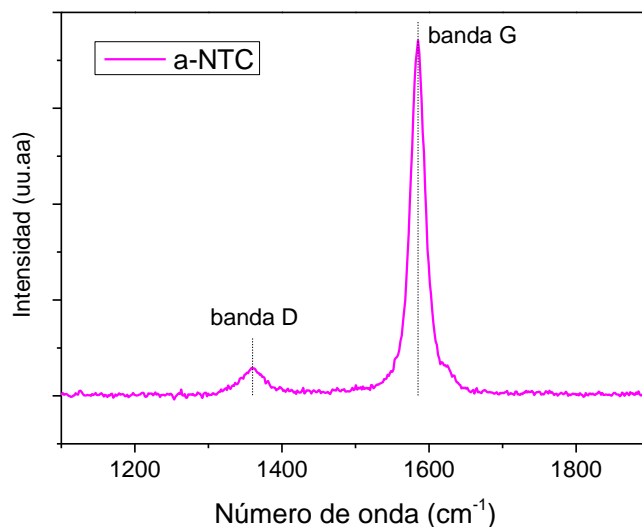


Figura 4.8: Espectro Raman de a-NTC.

La existencia de la banda D en los a-NTC se atribuye a desórdenes intrínsecos, que incluyen los defectos de los anillos de 5 y 7 átomos en la red de anillos hexagonales, las extremidades de los tubos que difieren de las características a lo largo del tubo, la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 ; todos ellos generados durante el proceso de producción de los a-NTC.

El grado de defectos estructurales o desórdenes en la estructura formada por átomos de carbono con hibridación sp^2 puede evaluarse mediante la relación de intensidades de la banda D y la banda G (I_D/I_G). En los a-NTC la relación resultó aproximadamente 0,1. Este valor es relativamente pequeño, lo que sugiere que la proporción de defectos estructurales es baja, y está en concordancia con los valores encontrados en la literatura (Zhou et al., 2014).

4.4. Conclusiones parciales

Se han caracterizado las materias primas comerciales utilizadas. Se encontró que el tamaño de partícula de los polvos de zirconia m-ZrO₂ y 3YZ se encuentra en un rango de 65-160 nm, y en el polvo 8YZ las partículas tienen tamaños de entre 120 y 220 nm.

Mediante DRX se encontró que la zirconia tetragonal presenta un 32,7% de fase monoclínica.

La distancia entre capas de grafeno (d_{002}) en los a-NTC se calculó a partir del difractograma de los mismos, resultando ser $d_{002} = 3,42 \text{ \AA}$.

El diámetro de los nanotubos de carbono es de aproximadamente 60 nm, mientras que su longitud puede alcanzar los 10 μm .

El comportamiento de las cargas superficiales de los a-NTC en todo el rango de pH estudiado es bastante similar al que presenta la 8YZ, no pudiéndose encontrar un pH en el que los dos materiales (las dos suspensiones) presenten una amplia diferencia de cargas. Por tanto, resulta necesario llevar a cabo la modificación de los a-NTC, mediante la incorporación de grupos oxidados a su superficie.

Capítulo 5

Estudio de la sinterización de la zirconia

5.1. Introducción

Los estudios de sinterización tienen como objetivo entender cómo influyen las variables del proceso en la microestructura y las propiedades del material. Las principales variables de proceso son el tamaño de partícula, la temperatura y la presión aplicada. En la fabricación de materiales cerámicos estructurales es de vital importancia la elección de estrategias de sinterización con el fin de alcanzar una completa densificación con un tamaño de grano pequeño.

Actualmente existen varias metodologías pensadas para lograr estos objetivos. La sinterización convencional (SC) emplea altas temperaturas para la eliminación de la porosidad residual, dando como resultado materiales con un tamaño de grano importante que afectan las propiedades mecánicas, ópticas y de conducción. El crecimiento de grano en el proceso de sinterización puede ser contralado mediante dos enfoques: uno, es controlar el crecimiento de grano utilizando estrategias de sinterización; y el otro es impedir el crecimiento de grano mediante la adición o dispersión de una segunda fase (Mazaheri et al., 2009a). Este último enfoque será abordado en el Capítulo 7, en el que se analizará cómo influye la adición de nanotubos de carbono (NTC) en el sinterizado y en las propiedades de los materiales compuestos por 8YZ y 1% p/p de NTC.

Como ha sido mencionado en el Capítulo 3, la sinterización en dos pasos (SDP) es una modificación de la sinterización convencional introducida por Chen y Wang (Chen and Wang, 2000). La técnica de SDP consiste en suprimir el crecimiento acelerado del grano, que usualmente ocurre en la última etapa de la sinterización. Se realiza un calentamiento a alta temperatura seguido de un enfriamiento rápido. De esta manera se suprime el crecimiento de grano dejando que ocurra la densificación (Chen and Wang, 2000; Lóh et al., 2016; Wang et al., 2006), permitiendo obtener materiales con alta densidad y tamaño de grano pequeño y así mejorar algunas propiedades de los materiales.

Existen también métodos no convencionales como es el *spark plasma sintering* (SPS). En este tipo de sinterizado se aplica un pulso de corriente eléctrica a la muestra y a su vez, se la comprime, logrando una completa densificación del material a bajas temperaturas y tiempos cortos de permanencia (Rajeswari et al., 2010). Esta técnica logra una completa densificación -en tiempos cortos de permanencia- a temperaturas más bajas que las empleadas frecuentemente en las técnicas convencionales. El transporte de masa por difusión superficial a baja temperatura puede conducir a una cinética de densificación rápida, con un crecimiento de grano despreciable (Chaim, 2008). El breve tiempo de sinterizado en comparación con la sinterización convencional y por dos pasos se esquematiza en la Figura 5.1.

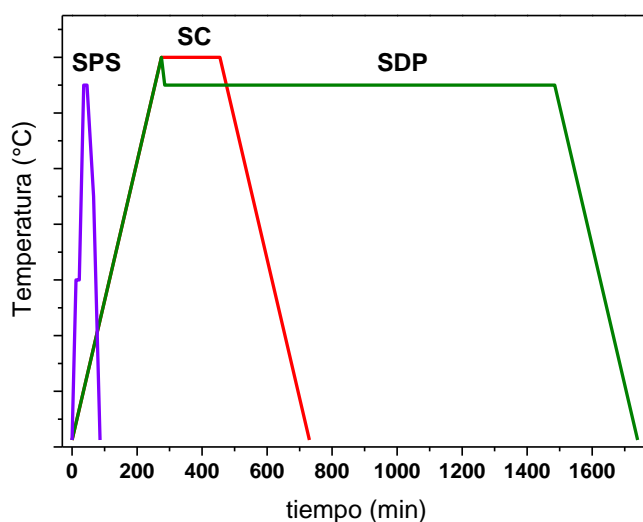


Figura 5.1: Esquemas de los programas empleados en la sinterización de 8YZ.

En el presente capítulo se presenta el estudio del proceso de sinterización de materiales de zirconia monoclinica, tetragonal y cúbica ($m\text{-ZrO}_2$, 3YZ y 8YZ, respectivamente) empleando sinterizado convencional (SC). Los materiales conformados por zirconia cúbica además fueron sinterizados por sinterización en dos pasos (SDP) y Spark Plasma Sintering (SPS). Estas técnicas fueron descriptas previamente en el Capítulo 3.

Por último, se muestra la cinética de sinterización del material 8YZ empleando curvas dilatométricas y aplicando el modelo conocido como Curva Maestra de Sinterización (CMS), obteniéndose valores de energía de activación del proceso de sinterización.

5.2. Sinterización Convencional

En esta sección se presentan los resultados de la sinterización convencional (SC) de los materiales de zirconia.

Los nanopulvos de zirconia (ZrO_2) con distinto contenido de óxido de ytrio fueron prensados uniaxialmente como se indicó en la sección 3.2.3.

La sinterización de estas piezas se llevó a cabo en el rango 900 a 1500 °C. Se estableció la evolución térmica de las propiedades texturales (porosidad y densidad) de piezas sometidas a tratamientos térmicos en horno eléctrico con idéntica velocidad de calentamiento (5°C/min), permanencia (180 min) y velocidad de enfriamiento (5°C/min).

Luego de la sinterización, se determinó la densidad y la porosidad de los materiales mediante el método de Arquímedes en agua. El tamaño de grano de los materiales se midió indirectamente por cuantificación de los granos en las imágenes MEB. Los valores se obtuvieron a partir del cálculo del área de cada grano usando como modelo el área de una circunferencia.

Se midió la dureza Vickers (H_v) y la tenacidad a la fractura (K_{IC}) de los materiales utilizando el método de la indentación.

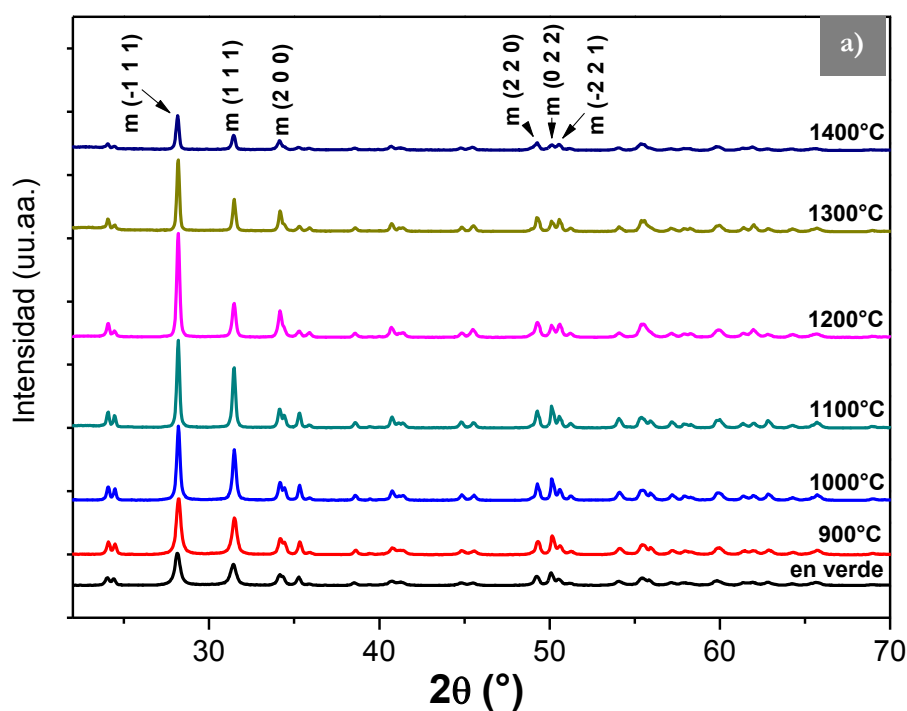
Por último, se muestra una correlación entre la dureza Vickers y la porosidad de los materiales sinterizados.

5.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X de los materiales estudiados. Las Figuras 5.2 a, b y c muestran los patrones de difracción de los materiales m- ZrO_2 , 3YZ y 8YZ, respectivamente, sinterizados en el rango de 900 a 1500°C donde además se identificaron los picos de las fases principales.

Mientras que los materiales elaborados con m- ZrO_2 y 8YZ no presentan cambios en sus fases cristalinas, el grupo de materiales basados en 3YZ sí presenta algunos cambios. La zirconia monoclinica al ser sometida a un ciclo térmico pasa a su fase tetragonal por encima de los 1170°C, pero al no tener cationes estabilizadores vuelve a su fase inicial en el enfriamiento. Estos cambios de fases se llevan adelante con un cambio volumétrico del ~5 % provocando un agrietamiento -que se observa en los materiales constituidos por zirconia monoclinica- debido a la transformación martensítica de la zirconia.

El material de partida 3YZ presenta cierto contenido de fase monoclinica, que luego de tratamientos mayores a 1200°C, no es observado por DRX.



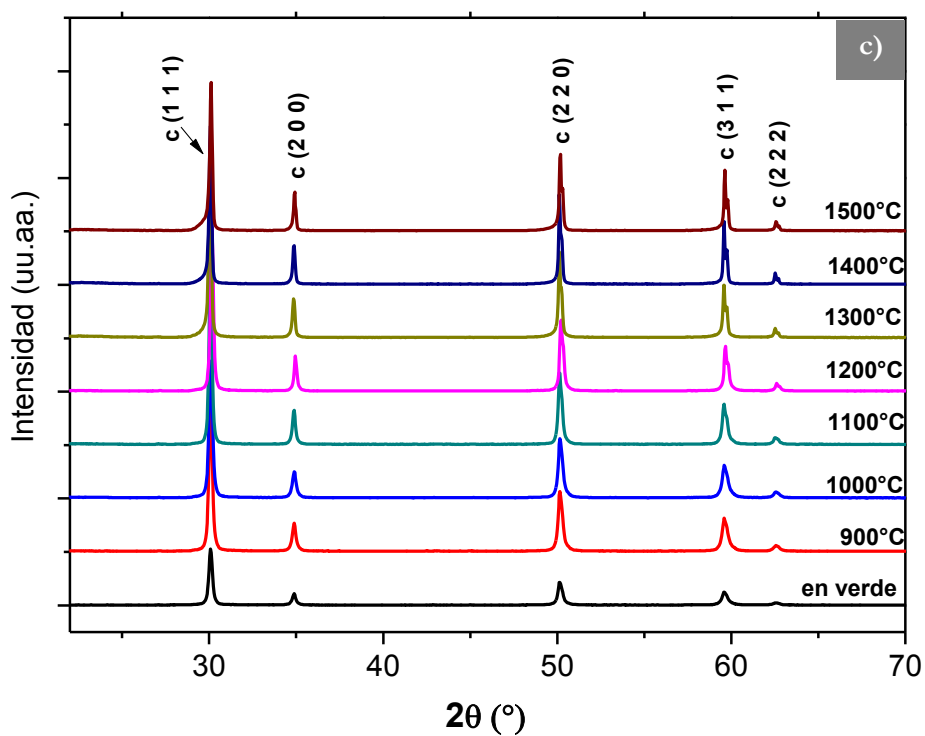
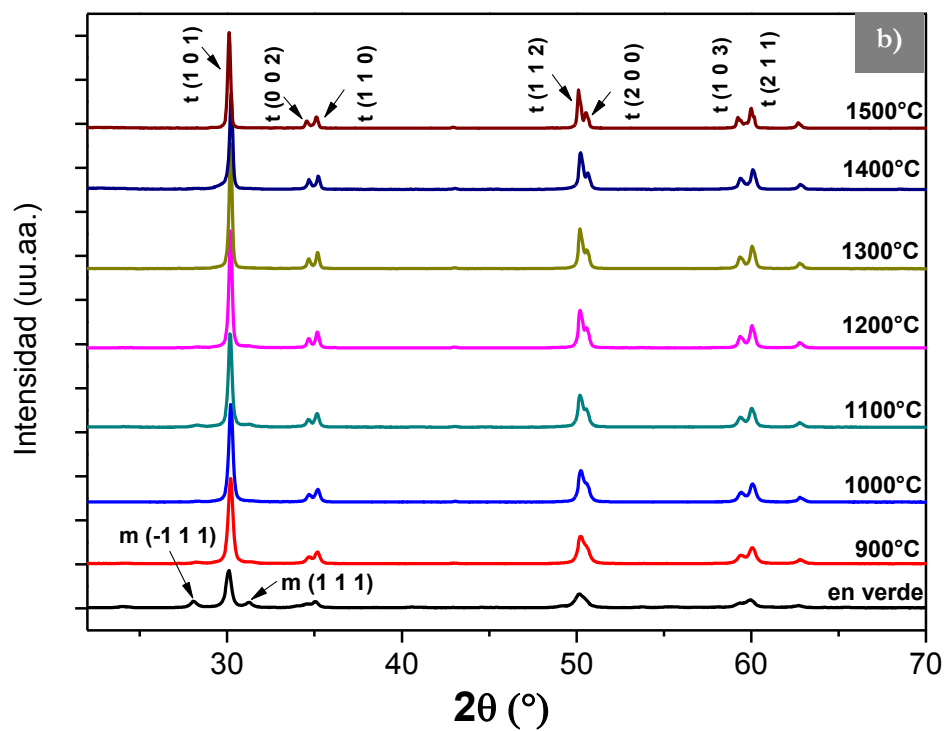


Figura 5.2: Difractogramas de los materiales sinterizados por SC de a) m-ZrO₂, b) 3YZ y c) 8YZ.

5.2.2. Densidad y porosidad

La Figura 5.3 muestra el avance de la densidad global aparente evaluada por el método de Arquímedes de los tres materiales de zirconia comercial estudiados a diferentes temperaturas de sinterizado. Se observa que los tres polvos parten de densidades cercanas al 45 % (3 g/cm^3) de las densidades teóricas; este valor corresponde a la ruta de procesamiento elegida.

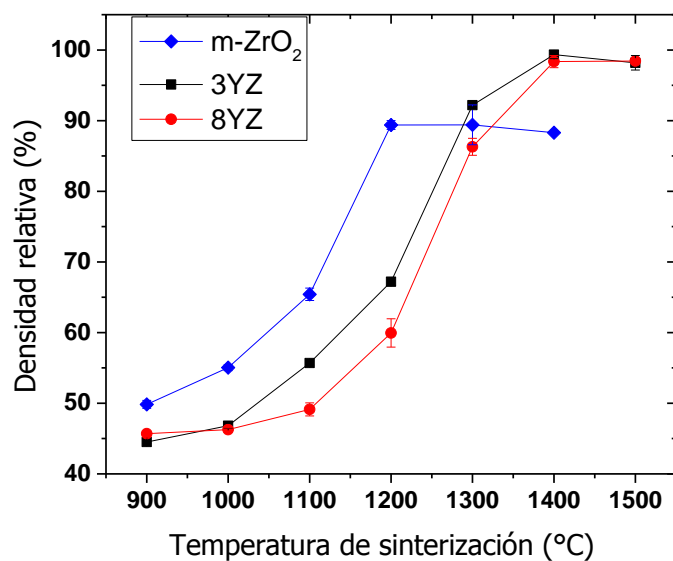


Figura 5.3: Evolución de la densidad en función de la temperatura de sinterización.

Se puede apreciar la forma sigmoidea de las curvas de densificación, que aumentan progresivamente con la temperatura hasta encontrar un valor asintótico al acercarse a las máximas temperaturas estudiadas. Las densidades finales obtenidas presentaron distintos comportamientos: mientras que la m-ZrO₂ alcanzó sólo el 88% de su densidad teórica, las 3YZ y 8YZ alcanzaron densidades relativas de 99 y 98 % respectivamente, lo cual representa una densificación adecuada a pesar de la sencilla ruta de procesamiento elegida. Durante la sinterización de la zirconia monoclinica a temperaturas mayores a 1200°C ocurre la transformación martensítica, en la cual cambia su estructura a tetragonal y se incrementa su volumen. En el proceso de enfriamiento esta estructura se reacomoda y vuelve a su forma monoclinica,

ocasionando nuevamente una variación en su volumen. Estos cambios volumétricos generan tensiones internas que producen un agrietamiento del material, dificultando la integridad del mismo y la obtención de materiales densos de zirconia monoclinica (Chevalier et al., 2009), fenómeno que se observa a simple vista en los materiales de m-ZrO₂ sinterizados a temperaturas mayores a 1200°C.

La Figura 5.4 muestra la evolución de la porosidad con la temperatura de sinterización. Como era de esperar, los valores de porosidad se comportan de manera complementaria a los de densidad (Figura 5.3). Se observa que las porosidades relativas de los materiales iniciales son de alrededor del 50%. Al igual que la densidad, la porosidad se ve afectada por la ruta de procesamiento elegida. A partir de esa temperatura la porosidad disminuye gradualmente alcanzando valores nulos luego de tratamientos a 1400°C para las dos zirconias estabilizadas (3YZ y 8YZ). El hecho de que la densidad obtenida en estas piezas sea de 98 o 99 % y la porosidad sea nula a temperaturas mayores a 1400°C, indica que existe porosidad no medible por el método de Arquímedes, técnica en la que solo se puede evaluar porosidad abierta. La porosidad mínima alcanzada por la m-ZrO₂ resultó ser de 7%.

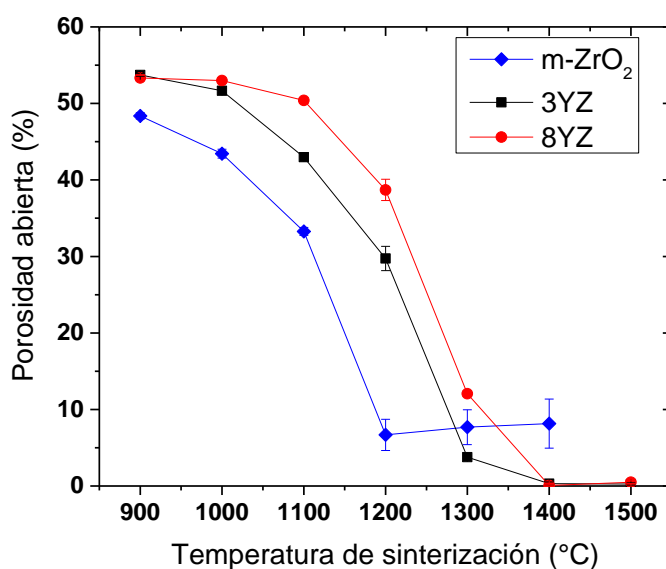


Figura 5.4: Evolución de la porosidad en función de la temperatura de sinterización.

5.2.3. Microestructura y tamaño de grano

La Figura 5.5 muestra las micrografías MEB de los materiales conformados por zirconia tetragonal (3YZ) y cúbica (8YZ) sinterizados a 1000, 1200, 1300, 1400 y 1500°C.²

Se determinó no caracterizar mediante MEB a los materiales de zirconia monoclinica debido a su frágil comportamiento.

Los materiales basados en 3YZ y 8YZ sinterizados a 1000°C mostraron una alta porosidad. En las Figuras 5.5 a) y f) se nota claramente que la sinterización es incompleta.

A 1200°C se observan los granos formando cuellos entre ellos (Figura 5.5 b) y g)). Además, se observan algunos poros (en negro) detectados también por el método de Arquímedes. Por lo tanto, el material a esa temperatura está parcialmente densificado.

Las Figuras 5.5 c) y h) muestran los materiales sinterizados a 1300°C. En este caso la sinterización es completa, pero la porosidad es mayor que cero. Esto se nota más en el material de zirconia cúbica (Figura 5.5 h)), en el que la porosidad es aproximadamente 10%.

A la temperatura de sinterización de 1400°C los materiales presentan una homogeneidad notable. Esto indica que las condiciones de sinterización empleadas son suficientes para alcanzar la sinterización completa. En el momento que se ha eliminado por completo la porosidad por sinterización, el crecimiento de grano puede causar que las nanopartículas sintericen juntas causando un tamaño de grano final cercano al de los aglomerados que forman los polvos sin sinterizar (Kim and Han, 2004). Entonces, a temperaturas mayores de 1300°C, el tamaño de grano se incrementa rápidamente; tal es así que, para la 8YZ sinterizada a 1500°C, el tamaño de grano alcanza un valor de 4,5 μm (Figura 5.5 j)).

² Debido a que los materiales de zirconia monoclinica presentaron agrietamiento y que la densidad aparente de los mismos no superó el 90% de la densidad teórica, se decidió no continuar con las caracterizaciones de los mismos.

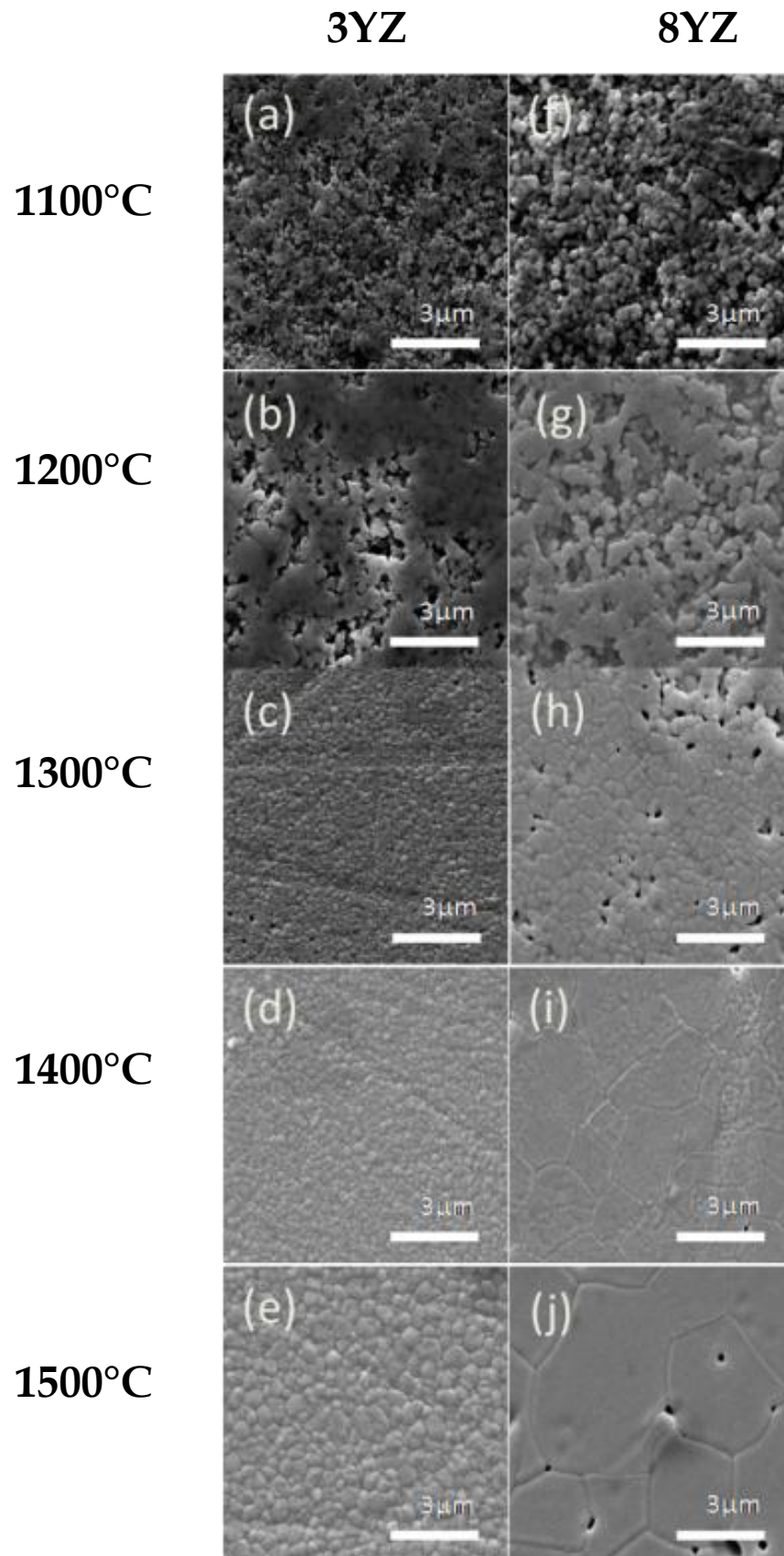


Figura 5.5: Micrografías MEB de (a-e) 3YZ y (f-j) 8YZ a 1000, 1200, 1300, 1400 y 1500°C, respectivamente.

En la Figura 5.6 se puede observar cómo el diámetro promedio de grano³ sufre un pequeño aumento desde ~100 nm (en los polvos de partida) hasta aproximadamente 300 nm para 3YZ y 8YZ. Esto ocurre durante la formación de los cuellos a temperaturas menores que 1300°C como se indicó anteriormente. A partir de los 1300°C ocurren dos situaciones: por un lado, el diámetro promedio de 3YZ se mantiene constante (aproximadamente a 500 nm); por otro lado, el diámetro promedio de 8YZ crece notablemente con la temperatura de sinterización (de 0,5 μm a 4,5 μm), y esto afecta a la dureza, entre otras propiedades, como se verá más adelante. El crecimiento de grano abrupto que sufren los materiales de 8YZ ha sido reportado en trabajos previos (Matsui et al., 2008; Shi et al., 1996). Srolovitz et al. (Srolovitz et al., 1987) plantearon que la velocidad de migración de borde de grano es inversamente proporcional a la concentración de ytria (iones Y^{+3}) en el borde de grano. Con respecto a esto, Matsui et al. (Matsui et al., 2008) analizaron la distribución de iones Y^{+3} en el interior de los granos de materiales 3YZ y 8YZ usando TEM y EDS. En el material 8YZ la concentración de iones Y^{+3} en el borde grano es mucho menor que en los materiales 3YZ. Resultados similares fueron encontrados por Chen y colaboradores (Chen, 1993; Hwang and Chen, 1990; Lee and Chen, 1987). Por lo tanto, la velocidad de crecimiento de grano será mayor en 8YZ debido a la menor concentración de iones Y^{+3} segregados en el borde de grano, y esto da una explicación al mayor tamaño de grano encontrado en estos materiales.

Si se compara el tamaño de partícula de los polvos de partida con el de los materiales sinterizados, se puede ver que en el primer caso, para los polvos de zirconia tetragonal y cúbica el diámetro de partículas es menor que 160 y 220 nm (Tabla 3.1), respectivamente, mientras que en todos los materiales completamente sinterizados el tamaño de grano es mayor a 400 nm. Esto demuestra la tendencia de los nanomateriales a formar aglomerados muy resistentes durante el prensado.

³ Diámetro medido de manera indirecta como se explicó en la sección 3.3.3.

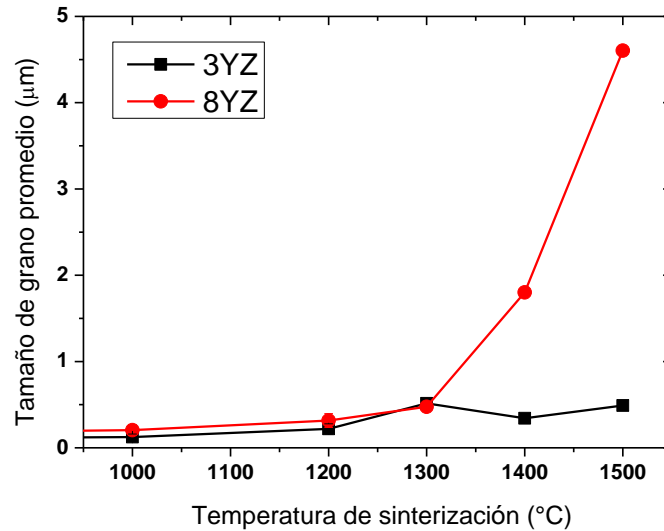


Figura 5.6: Diámetro promedio de grano en función de la temperatura.

5.2.4. Comportamiento mecánico

La transformación martensítica de la zirconia monoclinica dificulta la sinterización. Existen reportes de zirconia monoclinica sinterizada por debajo de los 1170°C, de todas maneras no han alcanzado densidades superiores al 90% de la teórica (Eichler et al., 2004). Si bien fue posible evaluar la densidad y porosidad de los materiales resultantes, la baja integridad de los mismos no permitió evaluar las propiedades mecánicas. Por esta razón, a continuación sólo se analizará el comportamiento mecánico de la zirconia en su fase tetragonal y cúbica.

5.2.4.1. Dureza Vickers (H_v)

Los valores obtenidos de dureza Vickers de los materiales basados en 3YZ y 8YZ en función de la temperatura de sinterización se muestran en la Figura 5.7. Los valores encontrados son similares a los de literatura (Zender et al., 1990). Los errores obtenidos en las medidas están en un rango aceptable y también se muestran en la Figura 5.7. En todo el rango de temperaturas la dureza de los materiales basados en zirconia parcialmente estabilizada presentó valores mayores a los de zirconia estabilizada, y esto se puede relacionar con el tamaño de grano de los materiales como se verá más adelante. Cabe destacar la forma sigmoidea de las curvas para ambos materiales.

Luego de tratamientos a 1400°C se obtuvieron los máximos valores para ambos nanopulvos de partida.

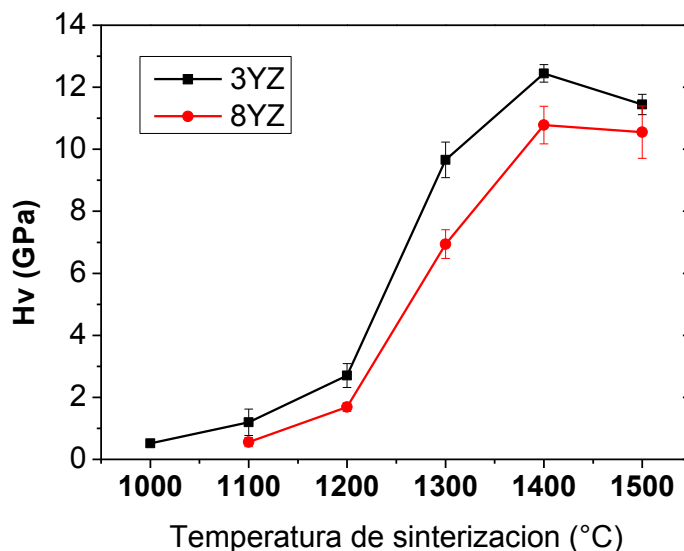


Figura 5.7: Dureza Vickers (Hv) en función de la temperatura de sinterización.

En la Figura 5.7 se puede apreciar que la dureza de los materiales constituidos por 3YZ evaluada a la temperatura de sinterización de 1400°C es mayor que aquella obtenida en los materiales sinterizados a 1500°C. El análisis por DRX de 3YZ mostró que la estructura cristalina se mantiene invariable en todo el rango de temperaturas de sinterización, y además no se encontraron rastros de zirconia cúbica. Por lo tanto, la pequeña disminución de Hv entre 1400 y 1500 °C puede atribuirse al incremento en el tamaño de grano más que a la composición (fases cristalinas). En las Figuras 5.5 e) y 5.5 j) se observó que el tamaño de grano de los materiales sinterizados a 1500°C es mayor que los sinterizados a 1400°C. Es por esto que Hv decrece a 1500°C debido al crecimiento de grano producido a esta temperatura. En la Tabla 5.1 se puede advertir que Hv disminuye a medida que crece el tamaño de grano.

Tabla 5.1: Relación entre temperatura de sinterización, tamaño de grano, Hv y densidad.

Muestra	T (°C)	Tamaño de grano (nm)	Hv (GPa)	Densidad (g/cm ³)
3YZ	1300	520	9,7 ± 0,6	5,6
	1400	340	12,4 ± 0,3	6,0
	1500	490	11,4 ± 0,3	5,9
8YZ	1300	480	6,9 ± 0,5	5,1
	1400	1800	10,8 ± 0,6	5,8
	1500	4600	10,6 ± 0,8	5,8

5.2.4.2. Tenacidad a la fractura

En la Figura 5.8 se muestran los valores de tenacidad a la fractura (K_{IC}) de los materiales de zirconia parcial y totalmente estabilizada en función de la temperatura de sinterización, con sus respectivos errores. La transformación martensítica de la zirconia monoclinica no permitió evaluar la dureza de los materiales basados en esta, y en consecuencia no fue posible medir la tenacidad de los mismos por el método de indentación. La medida de esta propiedad en el material constituido por 8YZ a 1300°C tampoco se pudo realizar debido a que no se desarrollaron grietas bien definidas a partir de las aristas de la indentación Vickers.

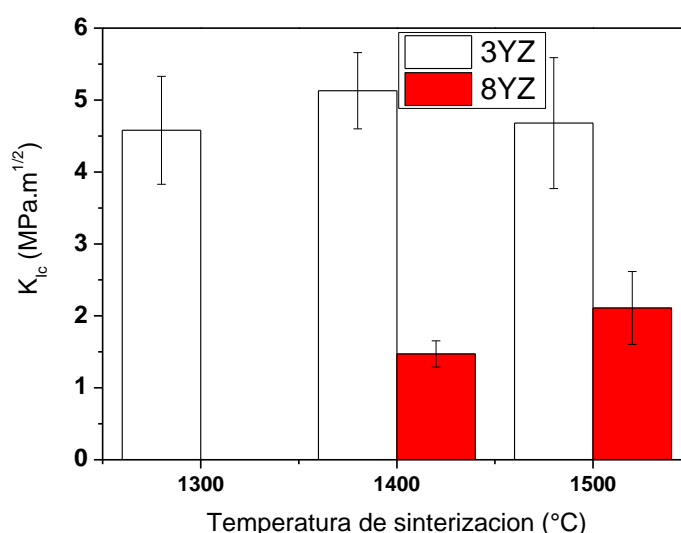


Figura 5.8: Tenacidad a la fractura (K_{IC}) de 3YZ y 8YZ sinterizados por SC en función de la temperatura de sinterización.

Como era de esperar la tenacidad de los materiales basados en 3YZ es notablemente mayor (alrededor de $4,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) que la de los basados en 8YZ ($1,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), y además el valor de tenacidad se mantiene relativamente constante en el rango de temperaturas estudiado. El error en la medida es adecuado en los materiales de 3YZ, pero se observa que en los materiales de 8YZ es más significativo. Los valores promedio obtenidos son comparables con los de literatura (Kim and Han, 2004). Cabe destacar que a diferencia de los materiales 8YZ que contienen sólo fase cúbica, los materiales 3YZ presentan la fase tetragonal y esta fase, al aplicar una carga de tracción, es susceptible de sufrir la transformación $t \rightarrow m$ (como se mencionó en la sección 2.2.3) que produce un aumento en la tenacidad a la fractura. Por otra parte, el tamaño de grano también afecta a la tenacidad. El avance de la grieta en los materiales que presentan tanto fractura intergranular como intragranular, depende de la tortuosidad del camino en el que se propaga la grieta. En un material con tamaño de grano pequeño, como el obtenido en 3YZ, la propagación de la grieta recorre un camino tortuoso, debido a que se va encontrando frecuentemente con granos pequeños; en cambio, cuando los granos son más grandes, la tortuosidad disminuye y la grieta se propaga más fácilmente por el material. Esto último podría explicar la baja tenacidad a la fractura en los materiales 8YZ, que presentan un tamaño de grano bastante más grande que el de los 3YZ.

5.2.5. *Correlación de la microdureza Vickers con las características texturales*

El interés en el estudio del efecto de la porosidad sobre las propiedades físicas de los cuerpos sinterizados data desde hace varias décadas. Asimismo, varios estudios han determinado que ciertas propiedades de los materiales consolidados son una función de la porosidad total independientemente de la ruta de procesamiento o del tipo de sinterización empleada (Cho et al., 1999; Živcová et al., 2009). Respecto a esto, Cho et al. (Cho et al., 1999) encontró una relación para la interdependencia entre la dureza Vickers y la porosidad en un sistema de alúmina utilizando un modelo matemático. Por su parte Živcová et al. (Živcová et al., 2009) estudió modelos teóricos para relacionar el módulo de Young con la porosidad. Sin embargo, se conoce poco

acerca de un modelo en particular que represente la relación entre la dureza Vickers y la porosidad.

En esta sección se muestra una correlación entre la dureza Vickers y la porosidad total (porosidad abierta + porosidad cerrada) de los materiales de zirconia 3YZ y 8YZ. La porosidad total (ϕ) se calculó como $\phi = (1 - d_r)$, con d_r : densidad relativa.

Se consideraron seis modelos teóricos y uno empírico. Los modelos se muestran en la Tabla 5.2, donde Hv es la dureza Vickers medida, Hv_0 es la dureza Vickers correspondiente a la porosidad más baja, ϕ es la porosidad total y b es una constante. El ajuste empírico también se muestra en la Tabla 5.2. Los valores de Hv_0 y b en este ajuste exponencial se obtuvieron mediante estimación de cuadrados mínimos.

Tabla 5.2: Modelos teóricos (Živcová et al., 2009) y empírico empleados en el ajuste de la correlación Hv vs porosidad.

Modelo			
1	$Hv = Hv_0(1 - \phi)$		
2	$Hv = Hv_0\left(\frac{1 - \phi}{1 + \phi}\right)$		
3	$Hv = Hv_0(1 - 2\phi)$		
4	$Hv = Hv_0(1 - \phi)^2$		
5	$Hv = Hv_0 \exp\left(\frac{-2\phi}{1 - \phi}\right)$		
6	$Hv = Hv_0 \left[\frac{(1 - \phi)^2}{1 + \phi} \right]$		
Exponencial (empírico)	$Hv = Hv_0 \exp(-b \cdot \phi)$	$Hv_0 = 1320,3$	$b = 4,95$

En el ajuste empírico el valor de b es aproximadamente 5, valor que está en concordancia con los resultados presentados por Rice (Rice R.W., 1998) para poros de forma poliédrica (tetraédrica y/o octaédrica). Esta forma de poros es común en aquellos poros que provienen del empaquetamiento imperfecto de las partículas de zirconia (Rendtorff N.M. et al., 2010; Rice R.W., 1998).

La Figura 5.9 muestra la dependencia de Hv con la porosidad utilizando los modelos teóricos en los materiales 3YZ y 8YZ. Se puede observar que por debajo del 12 % de porosidad el modelo 6 se ajusta adecuadamente a los valores empíricos; fuera de este rango, el modelo sobreestima el valor de Hv.

El modelo exponencial constituye una expresión apropiada para representar esta relación independientemente del contenido de ytria (Figura 5.10).

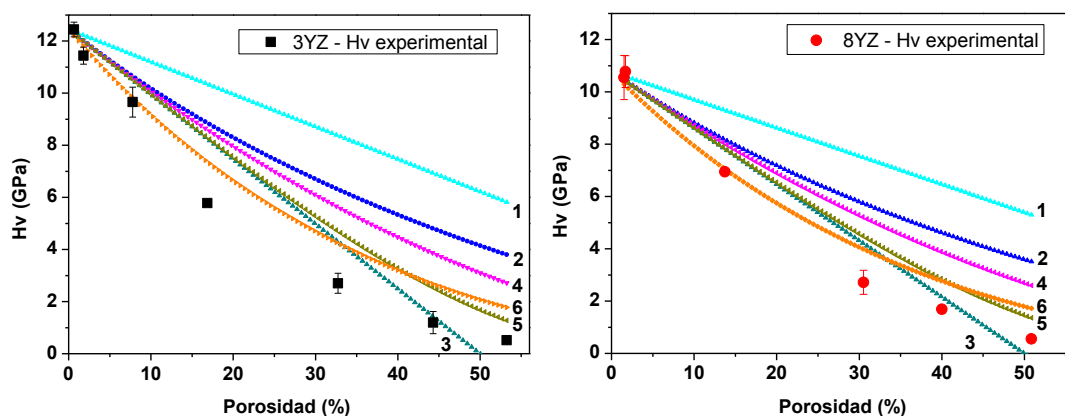


Figura 5.9: Correlación entre la dureza Vickers y la porosidad de los materiales 3YZ y 8YZ utilizando modelos teóricos (1 al 6 de la Tabla 5.2).

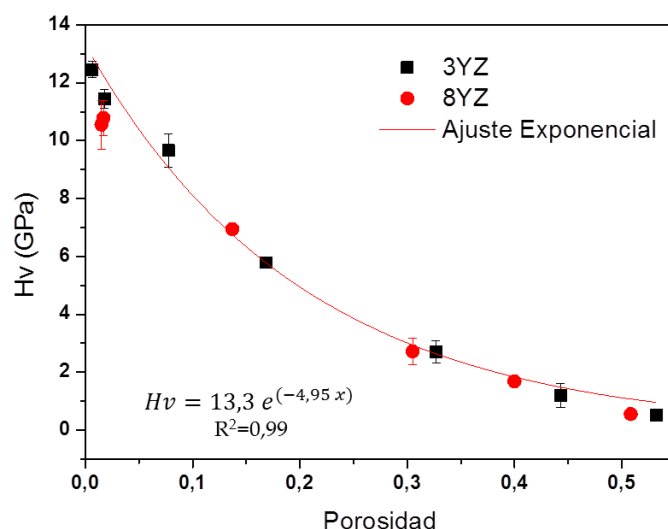


Figura 5.10: Ajuste exponencial de Correlación de la Dureza Vickers en función de la porosidad.

5.3. Sinterización en dos pasos (SDP) de 8YZ

La zirconia cúbica estabilizada con 8% mol ytria (8YZ) posee una alta conductividad iónica y estabilidad química en un amplio rango de temperaturas. Es por esto que se la conoce como una buena candidata en aplicaciones como el desarrollo de celdas de combustible de óxido sólido y en sensores de oxígeno. Como se observó anteriormente, el tamaño de grano en los materiales conformados por 8YZ es considerablemente mayor que en los conformados por 3YZ, sugiriendo que el aumento en el tamaño de grano deteriora las propiedades mecánicas, como la dureza Vickers y la tenacidad a la fractura; o dicho de otra manera, si se consigue disminuir el tamaño de grano del material se esperaría un incremento en estas propiedades. Este comportamiento ya ha sido reportado por Mazaheri et al., quien encontró que la zirconia cúbica presenta un crecimiento de grano que puede llegar fácilmente al 500% de su tamaño inicial, a costa de un decrecimiento en sus propiedades mecánicas y restringiendo su uso como electrolito (Mazaheri et al., 2009a).

Una de las opciones para controlar el tamaño de grano en el proceso de sinterización es la sinterización en dos pasos (SDP). Este método propuesto por Chen (Chen and Wang, 2000) no es otra cosa que una modificación en el método convencional (Figura 5.11), en el cual primero se lleva la muestra a una temperatura alta (T_1) y rápidamente se la enfría hasta una temperatura T_2 , más baja que T_1 , en la que la muestra permanece por un tiempo prolongado. De esta manera en el primer paso domina el proceso de densificación y la eliminación de la porosidad residual y en el segundo paso (hasta el final) se controla el crecimiento de grano.

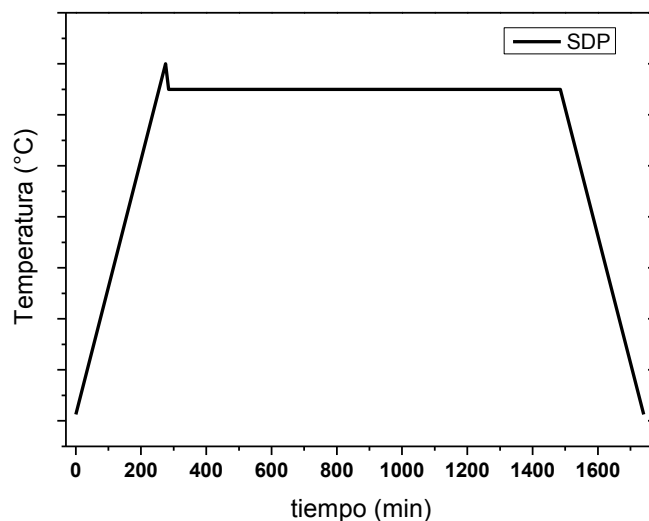


Figura 5.11: Esquema del programa de la sinterización en dos pasos.

Con respecto a la reducción de tamaño de grano, Rajeswari et al. (Rajeswari et al., 2010) experimentaron varias técnicas de sinterización con materiales de 8YZ y encontraron que utilizando la sinterización en dos pasos el tamaño de grano pasa de $4,6\ \mu\text{m}$ a $2,6\ \mu\text{m}$. Mazaheri et al. (Mazaheri et al., 2009a) lograron reducir el tamaño de grano de $2,15\ \mu\text{m}$ a $295\ \text{nm}$, utilizando sinterización en dos pasos en materiales de zirconia cúbica con densidad relativa de $97,5\ \%$, encontrando además el doble de tenacidad a la fractura y un aumento en la conductividad eléctrica.

En esta sección se estudia el efecto de diferentes condiciones de sinterización en dos pasos (SDP) sobre materiales de 8YZ y se comparan la evolución microestructural y las propiedades texturales durante la sinterización en dos pasos (SDP) frente a la sinterización convencional (SC). Además se muestran resultados de la dureza Vickers de los materiales sinterizados por SDP.

Se sinterizaron probetas prensadas de 8YZ por medio de sinterización en dos pasos. La descripción de esta técnica se encuentra en el inciso 3.2.5.2. Los programas de sinterización fueron 5, y se especifican en la Tabla 5.3. Las muestras fueron llevadas primero a una temperatura T_1 a una velocidad de $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, enseguida se los enfría (sin dejar que permanezcan a esa temperatura T_1) hasta la temperatura T_2 , y permanece a esta temperatura durante 20hs.

Las muestras fueron caracterizadas por su densidad y porosidad mediante el método de Arquímedes y el análisis microestructural se llevó a cabo mediante MEB. El tamaño de grano fue medido directamente sobre las imágenes MEB. Se midió la dureza Vickers (Hv) de los materiales finales por el método de la indentación.

Tabla 5.3: Programas de sinterización de SDP. El tiempo 1 y tiempo 2 corresponde a la permanencia a T1 y T2, respectivamente.

Programa	T1 (°C)	tiempo 1 (min)	T2 (°C)	tiempo 2 (hs)
SDP1	1350	1	1250	20
SDP2	1350	1	1300	20
SDP3	1400	1	1200	20
SDP4	1400	1	1300	20
SDP5	1500	1	1300	20

5.3.1. Densidad y porosidad

En la Tabla 5.4 se muestra la densidad y porosidad relativas evaluadas por el método de Arquímedes. En los programas SDP1 y SDP2, en los que la T1=1350°C, se observa que el material no alcanza a densificarse completamente, comportamiento que luego se confirmará en el análisis microestructural. Se puede notar que la diferencia de 50°C entre la T2 del programa SD1 y el SD2 produce un importante aumento de la densidad, de 73 a 84%, y, al aumentar T2, el valor de la porosidad se reduce a la mitad. Los valores obtenidos de densidad y porosidad para el programa SDP2 son similares a los obtenidos por vía convencional, a 1300°C, por lo tanto puede inferirse que en este caso la SDP no es conveniente, ya que se invierte más tiempo de permanencia en el horno sin obtener mayores beneficios que el sinterizado convencional (SC).

Tabla 5.4: Densidad y porosidad relativas de las muestras 8YZ sinterizadas por SDP.

Programa (T(°C))	Densidad (%)	Porosidad (%)
SDP1 (1350-1250)	72,7	25,0
SDP2 (1350-1300)	83,8	12,1
SDP3 (1400-1200)	88,5	6,5
SDP4 (1400-1300)	94,9	0,8
SDP5 (1500-1300)	95,3	0,3

Es importante destacar el hecho de que sinterizar el material a 1350°C seguido de un enfriamiento rápido a 1300°C no produce una mayor densificación que sinterizar el material por 3 horas a 1300°C por SC. En SDP la temperatura alta T1 promueve la activación de un mecanismo de densificación y, de esa manera, aunque el proceso se enfríe posteriormente hasta la T2, el mecanismo ya se ha activado en el primer paso. Que no se encuentren diferencias entre la densidad de SC a 1300°C y SDP2 (1350°C-1300°C) sugiere que a 1350°C no alcanza para activar ese mecanismo, y por lo tanto, aunque el material permanezca durante 20 hs a 1300°C, la densidad alcanzará un límite, que justamente es aproximadamente el valor de la densidad encontrada a 1300°C por SC.

Diferente es lo que ocurre en el SDP3, en el que, por más que se en la segunda etapa se utilice una T2 más baja que en SDP2, el valor de T1 (1400°C) alcanza para activar el mecanismo de densificación, y como resultado la densidad es mayor que la observada en SDP2.

Si se observa el programa SDP3 y SDP4 en los que ahora se ha aumentado la T1 de 1350 a 1400°C, las densidades son mayores; y también se encuentra que al incrementar T2 en 100°C, El valor de la densidad es mayor, aunque en menor porcentaje (7%) que el caso anterior (15%). En la sección 5.2 se observó que la densidad relativa de los materiales 8YZ a 1400 y 1500°C es de aproximadamente 98%. Si bien no se alcanza ese valor de densidad con SDP, es importante notar que con este método se alcanzan valores de alrededor de 95% de densidad relativa a la temperatura de permanencia de 1300°C (SDP4 y SDP5).

El programa SDP5, con la mayor $T_1=1500^{\circ}\text{C}$ da como resultado una densidad similar a la del SDP4. Esto no es casual dado que ya se había visto que por vía convencional a la temperatura de sinterización de 1400 y 1500°C la densidad del material fue prácticamente la misma, por lo que es esperable los programas SDP4 y SDP5 (con igual T_2) den resultados parecidos.

5.3.2. *Microestructura y tamaño de grano*

Como ya se mencionó anteriormente, la sinterización en dos pasos es una alternativa a la sinterización convencional, que tiene como objetivo principal la densificación de materiales atenuando el crecimiento de grano en el final del proceso de sinterizado. En este apartado se analiza la microestructura y se reporta el tamaño de grano para cada uno de los programas de sinterización SDP propuestos.

Imágenes MEB del material 8YZ sinterizado a los cinco programas de SDP se muestran en la Figura 5.12. Las Figuras 5.12 a y b, correspondientes a las muestras sinterizadas mediante SDP1 y SDP2 dejan ver que el material no está completamente densificado. En la Figura 5.12 c (SDP3) se observa que el material contiene poros de gran tamaño, detectados también por el método de Arquímedes, pero ya no hay granos formando cuellos, lo que indica que se ha alcanzado la densificación, aunque incompleta. Para el caso del SDP4 (Figura 5.12 d), se observan unos pocos poros de tamaño pequeño, y el material se aprecia más homogéneo. El material SDP5 también presenta baja porosidad, aunque el tamaño de los poros es mayor que en SDP4 (Figura 5.12 e).

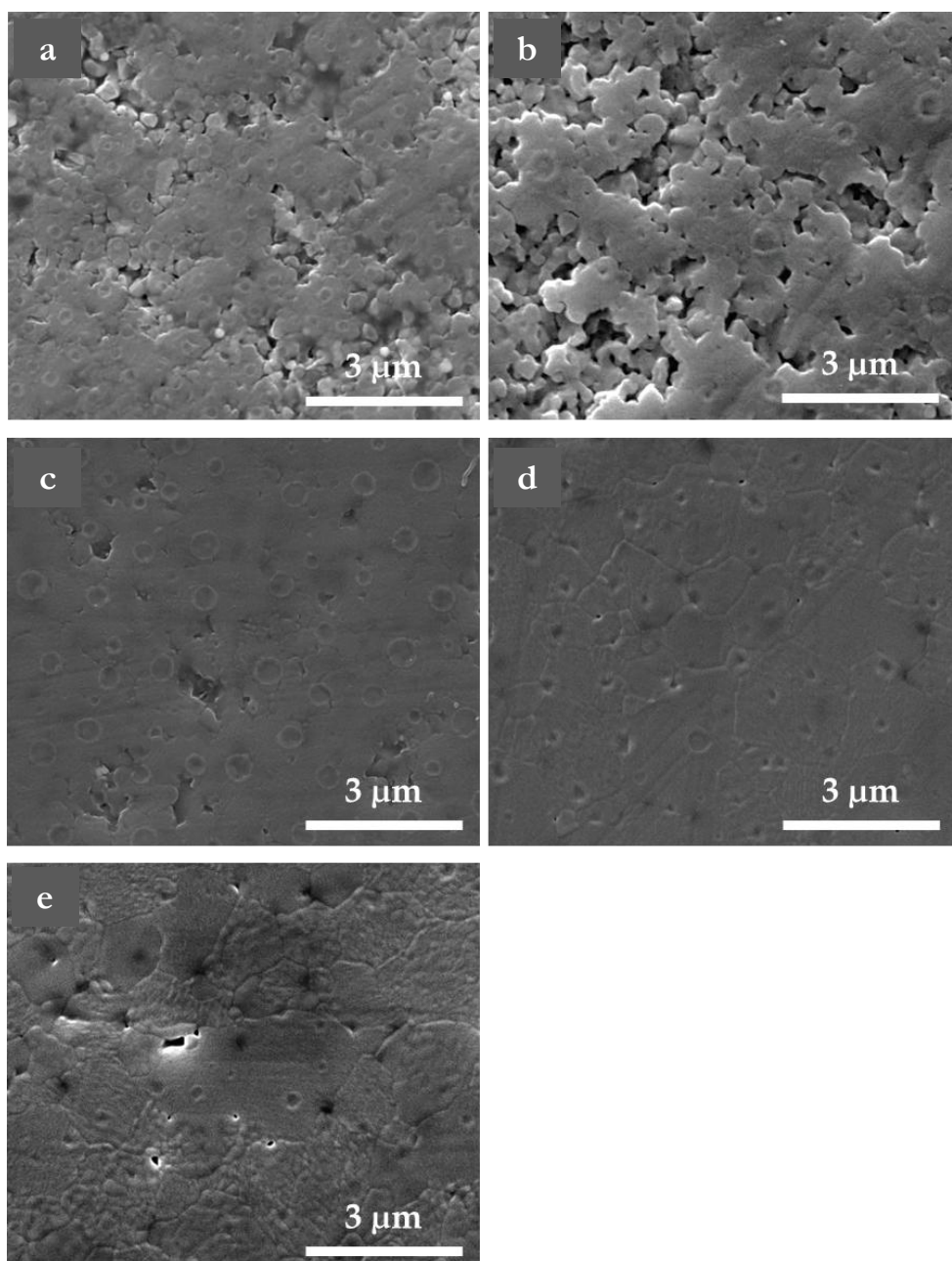


Figura 5.12: MEB de materiales de $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ sinterizados por SDP.

En la Tabla 5.5 se muestra el tamaño de grano para cada una de las muestras sinterizadas por SDP. Se observa un claro incremento en el tamaño de grano del material en las muestras sinterizadas por SDP4 y SDP5. En la Figura 5.13 se muestra el tamaño de grano de los materiales sinterizados por SDP en función de T1, y también el tamaño de grano obtenido en la SC. En la misma se observa que el tamaño de grano en

SDP se incrementa en menor proporción que en SC, sin embargo la mayor densidad alcanzada por esta SDP es menor que la alcanzada por la SC. Cabe destacar que a 1400°C tanto por SC y SDP se obtienen tamaños de grano similares, pero con una densidad de 98% en SC y 95% en SDP.

Tabla 5.5: Tamaño de grano de las muestras sinterizadas por SDP.

Programa (T (°C))	Tamaño de grano (nm)
SDP1 (1350-1250)	300 ± 100
SDP2 (1350-1300)	400 ± 100
SDP3 (1400-1200)	400 ± 100
SDP4 (1400-1300)	1700 ± 500
SDP5 (1500-1300)	2000 ± 700

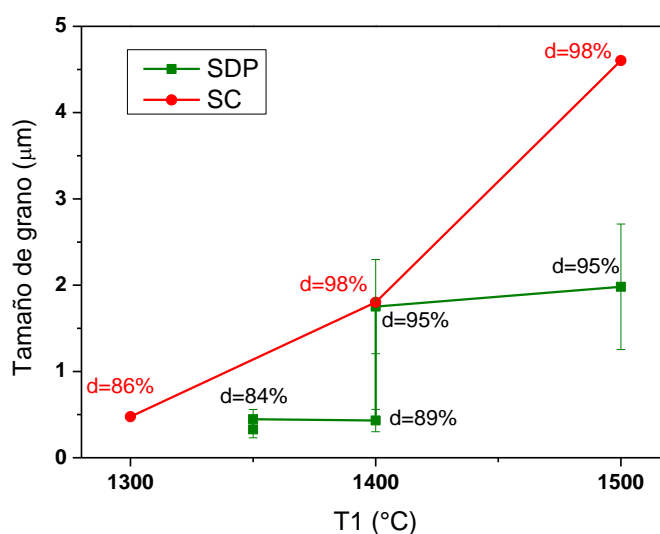


Figura 5.13: Tamaño de grano en función de la temperatura T1 para SDP (■) y la temperatura de sinterización para SC (●); donde d es la densidad relativa obtenida con cada uno de los programas de sinterización.

5.3.3. Dureza Vickers (Hv)

En la Tabla 5.6 se muestra la dureza Vickers para cada uno de los programas SDP y también la dureza Vickers de los materiales sinterizados a 1300, 1400 y 1500 °C por SC. En las muestras en las que la densificación es incompleta (SDP1 y SDP2) Hv presenta

valores bajos. Los programas SDP4 y SDP5 dan como resultado valores de Hv de alrededor de 10,5 GPa, similares a los obtenidos por SC a 1400 y 1500°C, probablemente, porque sus densidades dan valores cercanos (95 y 98%) y los materiales SDP4, SDP5 y SC (1400) tienen similar tamaño de grano. El programa SDP3 presenta un Hv de 7,2 GPa, parecido al valor encontrado en SC (1300), material que tiene un tamaño de grano similar. Estos resultados indican que el valor de Hv está fuertemente ligado al tamaño de grano del material sinterizado.

Tabla 5.6: Relación entre densidad, tamaño de grano y Hv para SDP y SC.

Programa (T (°C))	Densidad (%)	Tamaño de grano (nm)	Hv (GPa)
SDP1 (1350-1250)	72,7	300 ± 100	4,0 ± 0,1
SDP2 (1350-1300)	83,8	400 ± 100	4,8 ± 0,4
SDP3 (1400-1200)	88,5	400 ± 100	7,2 ± 0,5
SDP4 (1400-1300)	94,9	1700 ± 500	10,7 ± 0,3
SDP5 (1500-1300)	95,3	2000 ± 700	10,5 ± 0,4
SC (1300)	86,3	480*	6,9 ± 0,5
SC (1400)	98,3	1800*	10,8 ± 0,6
SC (1400)	98,5	4600*	10,6 ± 0,8

*El tamaño de grano en SC fue medido indirectamente, como se explicó en la sección 3.3.3, por eso no hay un valor de incertidumbre.

5.4. Sinterización por *spark plasma sintering* (SPS) de 8YZ

Otras de las opciones para controlar el tamaño de grano durante el proceso de sinterización es el *spark plasma sintering* (SPS). En ésta, los tiempos de permanencia son tan cortos que pueden inhibir el crecimiento de grano, permitiendo obtener materiales de alta densidad a temperaturas más bajas que los métodos convencionales.

Dhal et al. (Dahl et al., 2007) han estudiado el sinterizado por SPS de materiales de 8YZ y lo compararon con los resultados obtenidos por SC. En los materiales sinterizados por SPS a 1200°C la densidad relativa y el tamaño de grano fueron de 98% y 0,5 µm, respectivamente; mientras que en los materiales sinterizados por SC, a la

misma densidad, el tamaño de grano fue de 12 μm . Rajeswari et al. (Rajeswari et al., 2010) encontraron que materiales de 8YZ sinterizados por SPS a 1325°C durante 5 minutos presentaron una densidad relativa de 99,89%, con un tamaño de grano menor a $\sim 1 \mu\text{m}$

A continuación se muestran los resultados obtenidos por SPS de las propiedades texturales y la dureza Vickers. Estos resultados, junto con un análisis microestructural se comparan con aquellos obtenidos por sinterización convencional (SC).

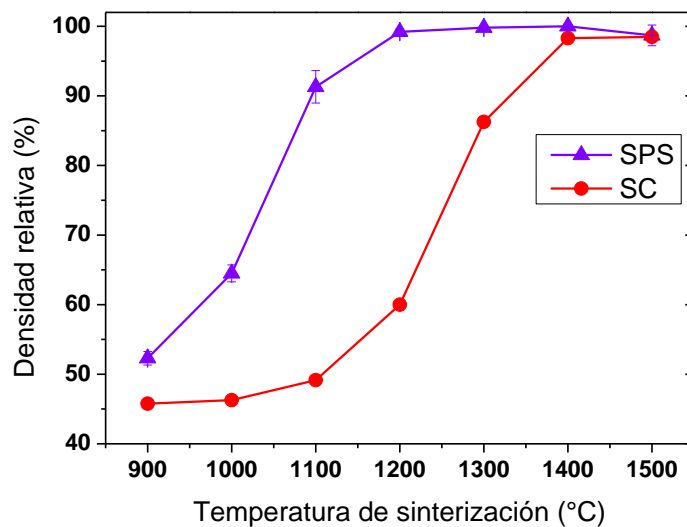
Se sinterizaron mediante SPS materiales de 8YZ en un rango de temperaturas de 900-1500°C. La densidad y porosidad relativas de los mismos se midieron empleando el método de Arquímedes. La dureza Vickers (Hv) de estos materiales fue medida por el método de indentación y la microestructura y el tamaño de grano se analizaron mediante imágenes MEB. Las condiciones de estas técnicas de caracterización se detallan en la sección 3.3.

5.4.1. Densidad y porosidad

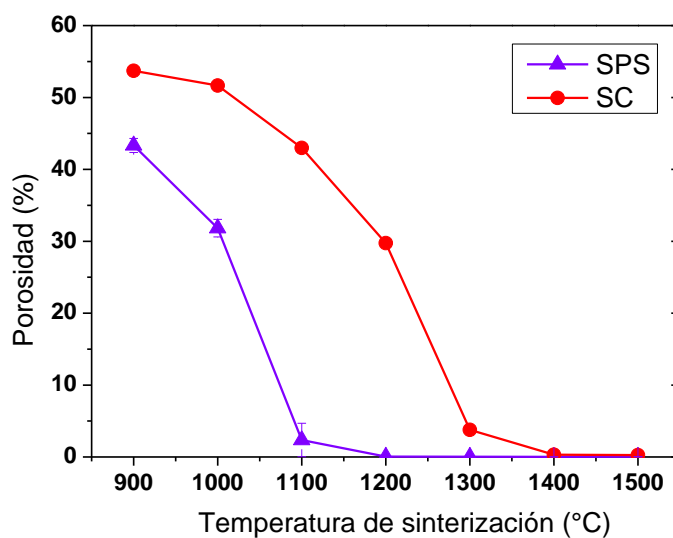
En la Figura 5.14 se muestra la densidad y porosidad relativas de los materiales de 8YZ sinterizados por SPS. A temperaturas menores que 1100°C no se consigue una completa sinterización, esto se refleja en las bajas densidad (<90%) y la alta porosidad (>10%). De 1000 a 1100°C se observa un cambio abrupto en estas propiedades. Esta variación también se observa en la SC, pero se da de 1200 a 1300°C. A partir de 1200°C y en adelante el material se percibe completamente densificado con densidades mayores a 99% y valores de porosidad casi nulos.

En la Figura 5.14 también se graficaron la densidad y porosidad de los materiales 8YZ obtenidos por SC. Así, se puede observar en todo el rango de temperaturas estudiado la densidad de los materiales sinterizados por SPS es mayor a la de los materiales sinterizados por SC; y lo opuesto ocurre con la porosidad.

Los materiales sinterizados por SPS completan su densificación 200°C antes que los sinterizados por SC. Sabiendo que el crecimiento de grano es mayor cuanto mayor es la temperatura de sinterización, se espera que empleando esta técnica el crecimiento de grano se vea suprimido, situación que lleva a una mejora en las propiedades mecánicas del material sinterizado por SPS.



a)



b)

Figura 5.14: a) Densidad y b) porosidad de materiales 8YZ sinterizados en SPS.

5.4.2. Dureza Vickers (H_v)

En la Figura 5.15 se muestra la evolución de la dureza Vickers (H_v) para el material 8YZ sinterizado en el rango de temperatura de 1000-1500°C. A diferencia de SC, mediante SPS se logran valores de H_v mayores a 8 GPa a la temperatura de sinterización de 1100°C. A 1200°C, cuando la el material alcanza una densidad de 99%,

la dureza Vickers adquiere un valor de 9,5 GPa. A partir de los 1300°C, el valor de Hv obtenido se mantiene relativamente constante en un valor de ~10,4 GPa, con un máximo a la temperatura de sinterización de 1500°C de ~10,9 GPa.

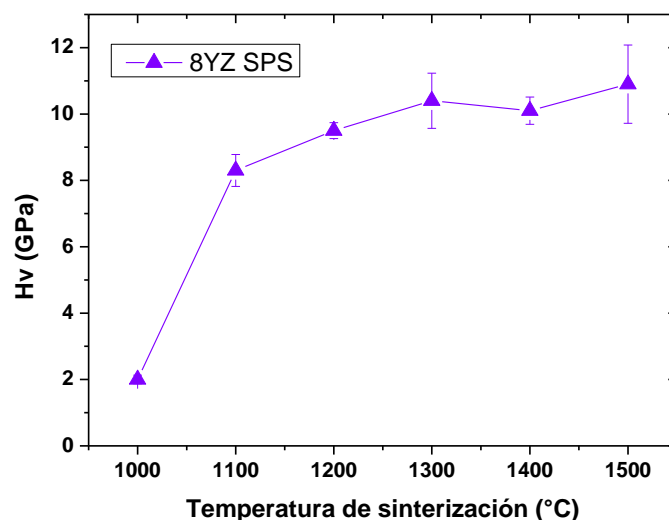


Figura 5.15: Dureza Vickers de materiales 8YZ sinterizados en SPS.

5.4.3. Microestructura y tamaño de grano

En la Figura 5.16 se muestran imágenes MEB del material 8YZ sinterizado por SPS a 1200°C y 1300°C. Como ya se vio en la sección anterior, estos materiales presentan densificación completa. Se observan algunos poros de tamaño pequeño ubicados en los bordes de grano.

En referencia al tamaño de grano, se puede notar que el tamaño de grano del material 8YZ sinterizado por SPS a 1200°C es menor que el del sinterizado a 1300°C.

Al comparar las características de los materiales de 8YZ con alta densidad sinterizados por SPS frente a los sinterizados por SC y SDP se observan algunas diferencias (Tabla 5.7). Para empezar, la máxima densificación a la menor temperatura se da en aquellos materiales sinterizados por SPS. Durante el sinterizado en SPS las partículas se reorganizan y los aglomerados se rompen, gracias a la presión aplicada durante este proceso y a las rápidas velocidades de calentamiento (Rajeswari et al., 2010).

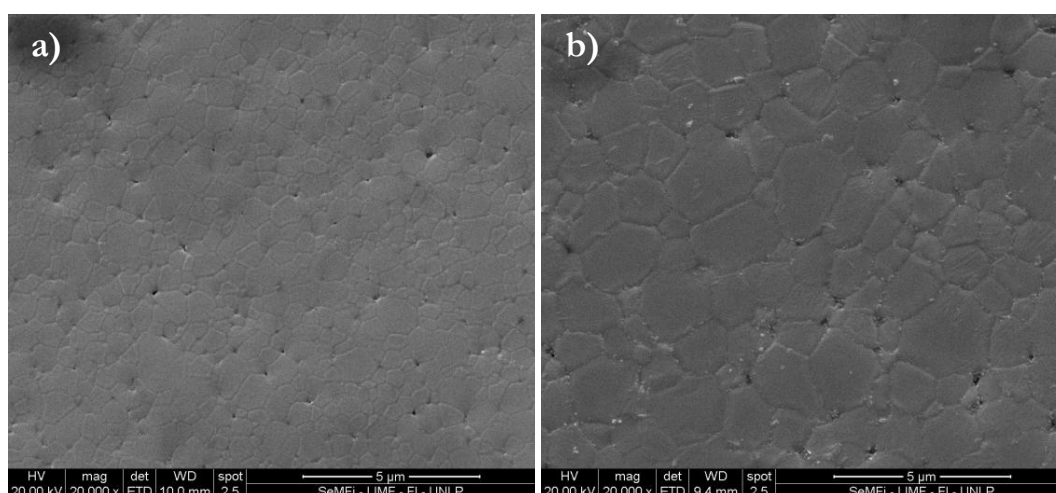


Figura 5.16: Imágenes MEB de 8YZ sinterizado en SPS a a) 1200°C, b) 1300°C.

El tamaño de grano en el material sinterizado por SPS a 1200°C resulta ser el más pequeño entre aquellos sinterizados con otros programas que completaron su densificación. A 1300°C el tamaño de los granos es comparable al de los materiales sinterizados por SC a 1400°C y por SDP4 (1400-1300°C).

Tabla 5.7: Relación entre densidad, tamaño de grano y Hv para SC, SDP y SPS.

Programa de sinterización	T (°C)	Densidad relativa (%)	Tamaño de grano (nm)	Hv (GPa)
SC	1400	98,3	1800*	10,8 ± 0,6
SC	1500	98,5	4600*	10,6 ± 0,8
SDP4	T1=1400, T2=1300	94,9	1700 ± 500	10,7 ± 0,3
SDP5	T1=1500, T2=1300	95,3	2000 ± 700	10,5 ± 0,4
SPS	1200	99,2	700 ± 200	9,5 ± 0,2
SPS	1300	99,8	1600 ± 500	10,4 ± 0,8

*El tamaño de grano en SC fue medido indirectamente, como se explicó en la sección 3.3.3, por eso no hay un valor de incertidumbre.

En la Figura 5.17 se muestra la Hv obtenida en las tres sinterizaciones en función de la porosidad abierta de los materiales. Se observan dos comportamientos diferentes, para los materiales con porosidad menor y mayor al 20%. Además, se observa que la

Hv de los materiales con porosidad menor a 20% sinterizados por SC está por encima de la obtenida en SDP y SPS. Mediante SPS se encontraron porosidades casi nulas a partir de los 1200°C, y en el material sinterizado a 1100°C, del 2% (marcado con un círculo rojo en la Figura 5.17). Es interesante destacar que esta pequeña diferencia en el valor de la porosidad resulta en valor de Hv de 8,3 GPa. Por otra parte, un material sinterizado por SC con una porosidad de 1,7% presenta una dureza de 10,8 GPa. Este comportamiento sugiere que, por más que para alcanzar este último valor de dureza se haya tenido que sinterizar a 1400°C, la accesibilidad y costo de la SC la sitúan como una apropiada estrategia de sinterización.

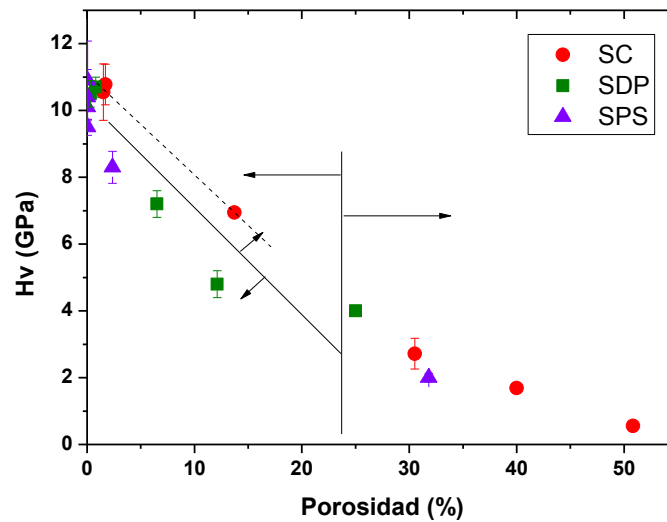


Figura 5.17: Hv en función de la porosidad abierta de los materiales 8YZ sinterizados por SC, SDP y SPS.

5.5. Estudio de la sinterización de 8YZ a partir de la Curva Maestra de Sinterización (CMS)

Durante el proceso de sinterización diversos mecanismos de transporte son responsables de la evolución de la microestructura. En los años '90 se planteó el desafío de poder predecir diseñar estrategias de control a partir de predicciones del proceso de sinterización con el fin de lograr productos de alta calidad. En este sentido, en el año 1996 Su y Jonhson (Su and Johnson, 1996) desarrollaron el concepto de Curva Maestra

de Sinterización (CMS) –conocida en inglés como *Master Sintering Curve (MSC)*– para predecir el comportamiento de la densificación. En la ecuación utilizada para construcción de esta curva los parámetros propios de la microestructura están separados de aquellos términos que dependen de la temperatura. Su y Johnson entienden que para un polvo y procesamiento de un material en verde dados, los parámetros geométricos de la microestructura son independientes del programa de sinterización. A partir de la construcción de la CMS para un sistema dado se puede predecir la densidad y la velocidad de densificación (Caruso et al., 2010; Su and Johnson, 1996).

El modelo se basa en la contracción lineal dada en un concepto desarrollado por Hansen et al. (Hansen et al., 1992), donde el proceso de sinterización se da en una etapa, en lugar de las tres etapas tradicionales.

La construcción de un CMS requiere la estimación de la energía de activación (Q). El valor apropiado se puede obtener a partir de los datos recopilados en un dilatómetro usando diferentes velocidades de calentamiento. Se supone un valor inicial para Q , y se hacen cálculos iterativos hasta que las curvas convergen a una energía de activación única en una curva sigmoidea (Arias-Maya, 2014).

En esta sección se estudia el sinterizado de 8YZ analizando el comportamiento de la contracción del material durante un calentamiento a velocidad constante. La sinterización se lleva a cabo en un dilatómetro, que mide contracción en función de la temperatura con velocidad de calentamiento constante.

5.5.1. Desarrollo y formulación de la Curva Maestra de Sinterización (CMS)

La teoría de la CMS se basa en el modelo de estados combinados de sinterización (Hansen et al., 1992) que relaciona la velocidad de contracción lineal de una muestra en verde (dL/dt) con los coeficientes de difusión de borde de grano (D_b) y de volumen (D_v), la energía superficial (γ) y variables microestructurales como el volumen atómico (Ω), el tamaño de grano medio (G) y parámetros de escala de volumen (Γ_v) y borde de grano (Γ_b):

$$\frac{dL}{L dt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{G^4} \right) \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

donde δ es el espesor de borde de grano. Los parámetros de escala Γ relacionan la velocidad de contracción lineal con el coeficiente de difusión y el tamaño medio de grano (Hansen et al., 1992).

Si se considera contracción isotrópica se tiene:

$$-\frac{dL}{L dt} = \frac{d\rho}{3\rho dt} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

donde ρ es la densidad relativa. Si se asume que sólo uno de los mecanismos de difusión es el dominante en la sinterización, entonces la Ec. 5.1 puede escribirse como:

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))D_0}{kT(G(\rho))^n} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

donde Γ es el parámetro relacionado con las características geométricas de la microestructura, D_0 es el coeficiente de difusión del mecanismo dominante, n es una constante que depende del mecanismo de difusión, Q es la energía de activación aparente y R es la constante de los gases. En la Ec. 5.3 se asume que G y Γ dependen únicamente de la densidad (Su and Johnson, 1996). Esta ecuación puede reordenarse e integrarse para obtener la Ecuación 5.4:

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho \Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{kT} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

donde ρ_0 es la densidad en verde del polvo prensado.

El término del lado izquierdo de la Ec. 5.4 contiene variables que determinan la evolución microestructural; G y Γ dependen únicamente de la densidad. Rearreglando:

$$\Phi(\rho) = \frac{k}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho \Gamma(\rho)} d\rho \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

El término de la derecha está relacionado con la difusión atómica y es una función de la temperatura:

$$\Theta(t, T(t)) = \int \left(\frac{1}{T} \right) \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) dt \quad (\text{Ecuación 5.6})$$

La relación entre la densidad (ρ) y $\Theta(t, T(t))$ se define como la Curva Maestra de Sinterización (CMS). La CMS se deriva de un modelo de sinterización de etapas combinadas que relaciona parámetros relacionados con la microestructura y, parámetros relacionados con el tiempo y la temperatura (Hansen et al., 1992). Esta curva es empírica y única para un material dado, procesado de una manera específica. Es posible construir una CMS para un polvo dado utilizando la densidad teórica y los datos de contracción obtenidos por dilatometría.

5.5.2. Estimación de la energía de activación aparente

Una de las aplicaciones de la CMS es para estimar la energía de activación aparente (Q) del proceso de sinterización. Sintéticamente, el método utilizado consiste en construir la CMS para diferentes velocidades de calentamiento estimando un valor de Q -por ejemplo extraída de bibliografía- utilizando la Ec. 5.6. Si el valor de Q es correcto, las curvas convergen en una sola. Si no convergen en una única curva entonces se prueba con otro valor de Q y se repite el proceso hasta encontrar el valor de Q que minimice el apartamiento de la curvas. Este apartamiento se puede estimar mediante la suma de los errores absolutos:

$$\sum_{\rho=0,47}^{0,78} |\ln \Theta_{10^{\circ}\text{C}/\text{min}} - \ln \Theta_{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}|_{\rho} \quad (\text{Ecuación 5.7})$$

donde ρ es la densidad a la que se calcula el error (apartamiento entre las curvas generadas a distinta velocidad de calentamiento).

A través de ensayos de dilatometría se obtuvieron resultados de la contracción lineal en probetas de 8YZ prensadas uniaxialmente. Los mismos se realizaron a diferentes velocidades de calentamiento: 5 y 10 °C/min, hasta los 1500°C e inmediatamente se los dejó enfriar (sin tiempo de permanencia).

Los datos obtenidos en las dilatometrías fueron usados para determinar la densidad a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{1}{(1 - (dL/L_0))^3} \rho_0 \quad (\text{Ecuación 5.8})$$

donde dL/L_0 es la contracción lineal, L_0 es la longitud inicial y ρ_0 es la densidad en verde de la probeta. La densidad relativa fue calculada como: $\rho_r = \rho/\rho_t$, donde ρ_t es la densidad teórica asumida como 5,9 g/cm³.

5.5.3. Obtención de la Curva Maestra de Sinterización (CMS)

En la Figura 5.18 se muestran las curvas de dilatometría a velocidades de calentamiento de 5 y 10 °C/min. La máxima contracción es de 19% a 5°C/min y se logra a 1500°C. A la velocidad de 10°C/min la contracción máxima alcanzada a 1500°C es de 17%.

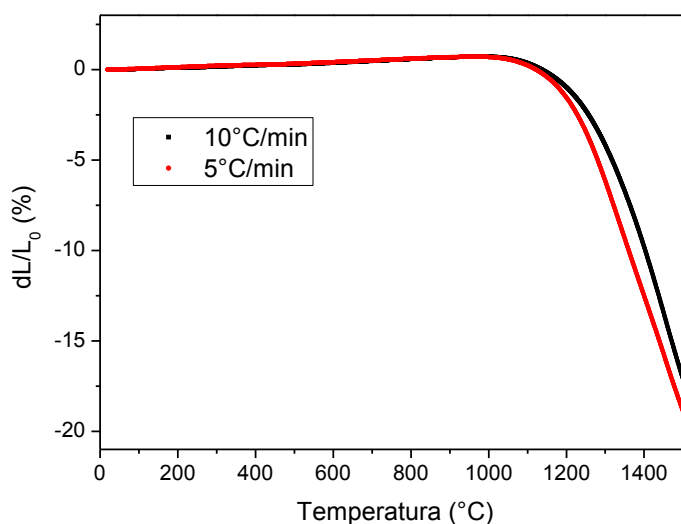


Figura 5.18: Curva dilatométrica de 8YZ a velocidades de calentamiento de 5 y 10 °C/min.

La variación de la densidad relativa (calculada mediante la Ecuación 5.8) en función de la temperatura se muestra en la Figura 5.19. Alrededor de los 1120°C la

densidad relativa se incrementa con el incremento de la temperatura. Se observa además que la densidad relativa aumenta a menor velocidad de calentamiento comportamiento similar a lo que ocurre con la contracción (Figura 5.18). En este gráfico se nota claramente que la densidad depende de la velocidad de calentamiento, es decir, a mayor velocidad de calentamiento menor es la densidad alcanzada.

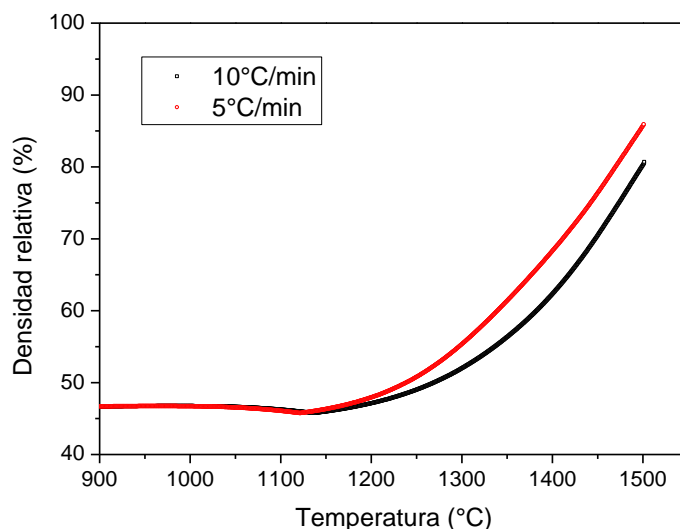


Figura 5.19: Variación de la densidad relativa en función de la temperatura para materiales 8YZ sinterizados hasta los 1500°C (sin tiempo de permanencia).

A partir de los datos experimentales y la función $\theta(t, T(t))$ se construyeron las CMS correspondientes a las velocidades de calentamiento 5 y 10 °C/min utilizando diferentes valores de Q (Figura 5.20 a-e). Si el valor de Q es el correcto las curvas obtenidas a las dos velocidades de calentamiento propuestas convergerán en una única curva. Al variar Q las curvas obtenidas a diferente velocidad de calentamiento se van acercando hasta encontrar un valor en el que las curvas son similares, para valores de densidad relativa (ρ_r) dentro del rango 47-70%.

La energía de activación encontrada mediante el método utilizado estaría dentro del rango de 350-400 kJ/mol (Figura 5.20 c y d). Sin embargo en el cálculo del error (apartamiento entre las curvas) a partir de la Ecuación 5.7 se observó un mínimo a 400 kJ/mol (Figura 5.20 f). Este valor cae dentro de los valores obtenidos por CMS reportados en la literatura para la zirconia cúbica (Kumagai, 2013; Rajeswari et al., 2013), y está por debajo de los valores encontrados por este mismo método en

materiales de 3YZ (Caruso et al., 2010; Mazaheri et al., 2009b) y Al_2O_3 (Su and Johnson, 1996; Wang and Teng, 2010).

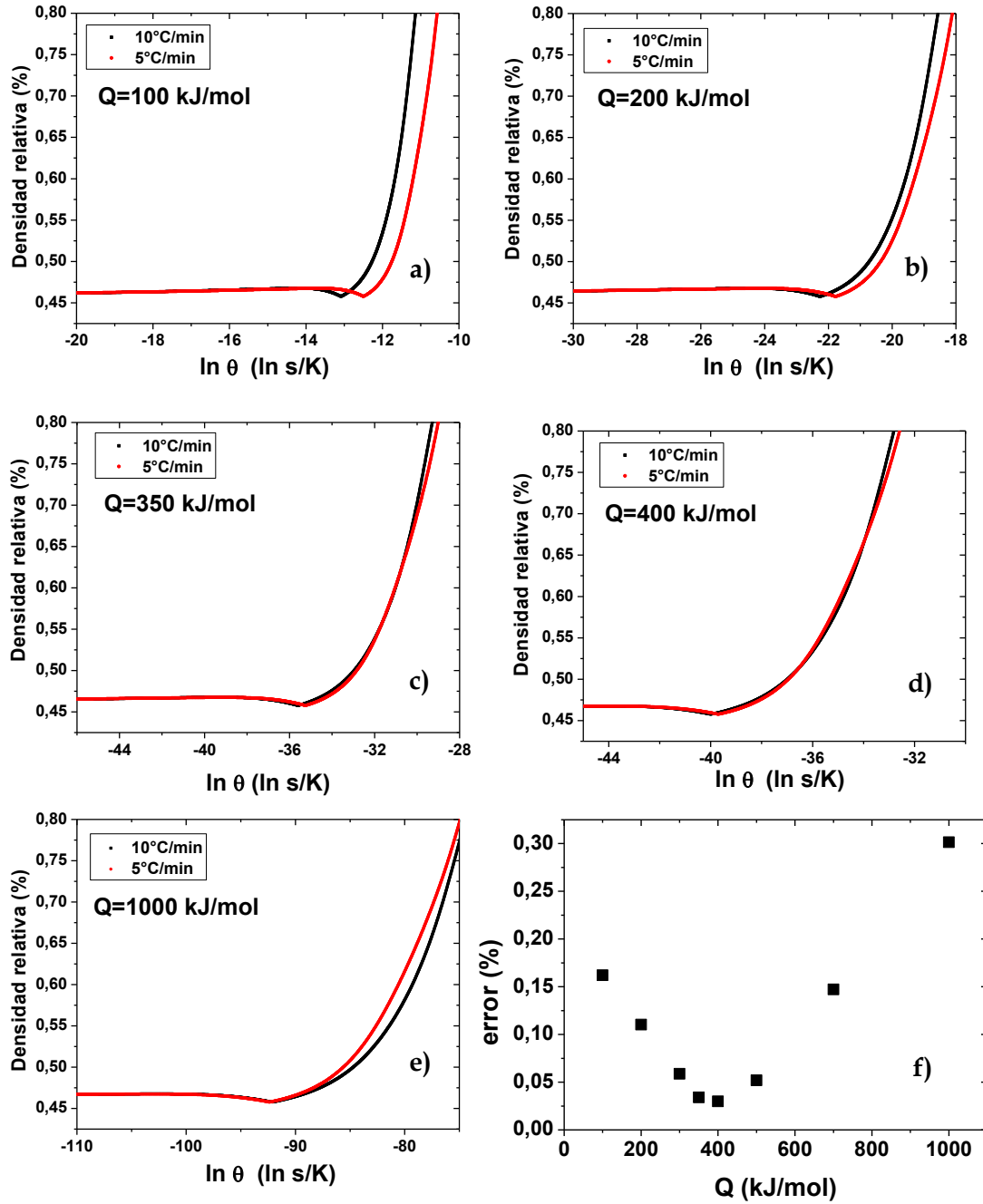


Figura 5.20: a-e) CMS para 8YSZ con $Q=100, 200, 350, 400$ y 1000 kJ/mol. f) Representación del error para diferentes valores de Q .

El valor Q obtenido es una energía de activación aparente para todo el proceso de sinterización de un compacto de polvo y explica la densificación (independientemente del mecanismo), el crecimiento del grano, la difusión superficial en las primeras etapas de sinterización y otros procesos que potencialmente influyen en la densificación. En consecuencia, Q es un parámetro de ajuste que se compone de una variedad de factores que influyen en la densificación, incluidas las energías de activación para la sinterización de todos los mecanismos implicados (Frueh et al., 2018).

5.6. Conclusiones parciales

Se procesaron materiales de zirconia monoclinica, tetragonal y cúbica ($m\text{-ZrO}_2$, 3YZ y 8YZ, respectivamente) por sinterización convencional (SC). Se determinó la evolución de las propiedades texturales (densidad y porosidad) en función de la temperatura de sinterización en el rango 900-1500°C. Los materiales de 3YZ y 8YZ alcanzaron el 99 y 98 % de sus respectivas densidades teóricas. La densificación de la zirconia monoclinica se ve dificultada por la transformación martensítica que sufre este material. Se encontró que a partir de los 1300°C el tamaño de grano de 3YZ se mantiene cerca de los 500 nm, mientras que para 8YZ el tamaño de grano alcanza los 4,5 μm (a 1500°C). La H_v evaluada a la temperatura de 1400°C es mayor que aquella obtenida a 1500°C, y esto se puede relacionar con el crecimiento de grano producido en esta última. La K_{Ic} de los materiales 3YZ es notablemente mayor (alrededor de 4,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) que la de los materiales 8YZ (1,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Se encontró una correlación exponencial entre la dureza y porosidad que se ajusta de manera apropiada a los datos experimentales y que, además, es independiente del contenido de ytria.

Se estudió el efecto de diferentes condiciones de sinterización en dos pasos (SDP) sobre materiales de 8YZ. El tamaño de grano en SDP se incrementa en menor proporción que en SC, sin embargo la mayor densidad alcanzada por SDP (95%) es menor que la alcanzada por la SC (98%). Los programas SDP4 (1400°C-1300°C) y SDP5 (1500°C-1300°C) dan como resultado valores de H_v de alrededor de 10,5 GPa, similares a los obtenidos por SC a 1400 y 1500°C, probablemente, debido a que sus porosidades y tamaño de grano son similares. Sinterizar mediante SDP2 (1350°C-1300°C) da como resultado resultados similares que sinterizar por SC a 1300°C. Este hecho deja en

evidencia que si la temperatura T_1 no se elige correctamente (tal que active la densificación), por más que se sinterice por un tiempo prolongado, la densidad alcanzará un límite.

Se sinterizaron materiales de 8YZ en un rango de temperaturas de 900-1500°C por SPS. En comparación con SC y SDP, la máxima densificación a la menor temperatura se da en aquellos materiales sinterizados por SPS. Esto posiblemente se explique por la presión y las altas velocidades de calentamiento utilizadas en SPS. El tamaño de grano del material 8YZ sinterizado por SPS a 1200°C es menor que el del sinterizado a 1300°C, y es el que resulta en un menor tamaño de grano de entre los materiales de 8YZ que alcanzan una buena densificación y una adecuada Hv. El valor medido de Hv en estos materiales es comparable (alrededor de 10,4 GPa) en las tres técnicas de sinterizado aquí estudiadas (SC, SDP y SPS).

A pesar de que se logró sinterizar a menor temperatura (1200°C) por SPS y por SDP materiales con Hv y densidades similares a la de los materiales sinterizados por SC (a 1400 y 1500°C), estas técnicas de sinterización requieren equipamiento costoso y de alta tecnología (en el caso de SPS), o tiempos de permanencia muy largos (SDP). Frente a este panorama, la sinterización convencional constituye una apropiada estrategia de sinterización, con la cual se obtienen adecuada densidad y dureza, empleando un equipamiento accesible y un programa de sinterización sencillo.

Por último se estudió la cinética de sinterización empleando curvas dilatométricas y aplicando el modelo conocido como Curva Maestra de Sinterización (CMS), obteniéndose un valor de energía de activación del proceso de sinterización de $Q=400$ kJ/mol. Este valor cae dentro de los valores obtenidos por CMS reportados en la literatura para la zirconia cúbica, y está por debajo de los valores encontrados por este mismo método en materiales de 3YZ.

Capítulo 6

Tratamiento ácido (sulfonítrico) de nanotubos de carbono multicapa

6.1. Introducción

Las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas y otras (Ruoff and Lorents, 1995; Thostenson et al., 2001) que presentan los nanotubos de carbono (NTC), podrían ser transmitidas a un material que los contenga (matriz) incluso en concentraciones muy bajas (Suárez et al., 2013b). Sin embargo, lograr una buena dispersión de los NTC no es una tarea simple, ya que suelen presentarse en formas de aglomerados a causa de fuerzas atractivas de Van der Waals, obstaculizando el aprovechamiento de sus propiedades. Una estrategia para mejorar el vínculo entre los NTC y la matriz cerámica es la formación de enlaces químicos en la superficie de los NTC (Zhou et al., 2014).

El tratamiento ácido es un método efectivo utilizado frecuentemente para modificar la superficie de los NTC que mejora la dispersión en un medio acuoso generando grupos funcionales en las paredes exteriores de los mismos. El tratamiento se realiza con el fin de modificar por oxidación la superficie de los nanotubos de carbono generando una mayor carga superficial y, de esta manera, lograr una mejor dispersión en agua.

Este tratamiento requiere ser estudiado en profundidad dado que, si la oxidación de los NTC es insuficiente, los NTC se agrupan formando aglomerados y, en consecuencia, no se logra una buena dispersión. Por otro lado, si se oxida en exceso,

aumenta la cantidad de defectos estructurales de tal manera que podrían deteriorar la integridad de los NTC.

Liu et al. (Liu et al., 1998) reportaron el primer uso de la mezcla concentrada de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ para romper los aglomerados de NTC, abrir las puntas y de esa manera producir grupos carboxílicos en las puntas abiertas de los mismos. Esta mezcla de ácidos resulta eficiente en la oxidación de los NTC (Zhang et al., 2003).

En este capítulo se estudia el efecto de tratamientos ácidos (sulfonítricos) de distinta intensidad sobre los NTC. La variable en cada uno de estos tratamientos fue la temperatura, mientras que el tiempo se dejó fijo.

Se analizaron los NTC originales (caracterizados previamente en el Capítulo 4) y los tratados a diferentes temperaturas empleando las distintas técnicas disponibles para su caracterización. Para la modificación de la superficie, se mezcló una cierta cantidad de los NTC con 160 ml de una mezcla concentrada de H_2SO_4 98%/ HNO_3 68% (3:1 v/v) y a temperaturas de 90-150 °C durante 20 minutos. Una vez finalizado este tiempo, las mezclas de los NTC junto a los ácidos se diluyeron con agua destilada sobre un filtro de vidrio hasta alcanzar un pH de aproximadamente 4. Las muestras tratadas a 90, 110, 130 y 150 °C se denominaron T90, T110, T130 y T150 respectivamente. La nomenclatura para referirse a los NTC originales (sin tratar) será a-NTC.

La modificación superficial que sufren los nanotubos de carbono luego de los tratamientos a distintas intensidades, así como las especies generadas fueron analizadas a partir de espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía infrarroja (FTIR). Los cambios en la superficie luego del tratamiento ácido además fueron analizados mediante espectroscopía Raman, potencial zeta, microscopía electrónica de transmisión (MET) y la estructura de los NTC funcionalizados se evaluó por difracción de rayos X (DRX).

6.2. Caracterización de NTC funcionalizados

6.2.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Figura 6.1 muestra el espectro C1s en XPS de las cinco muestras estudiadas y se presenta además un cuadro de referencia donde se especifica a qué especie oxidada corresponde cada una de las curvas.

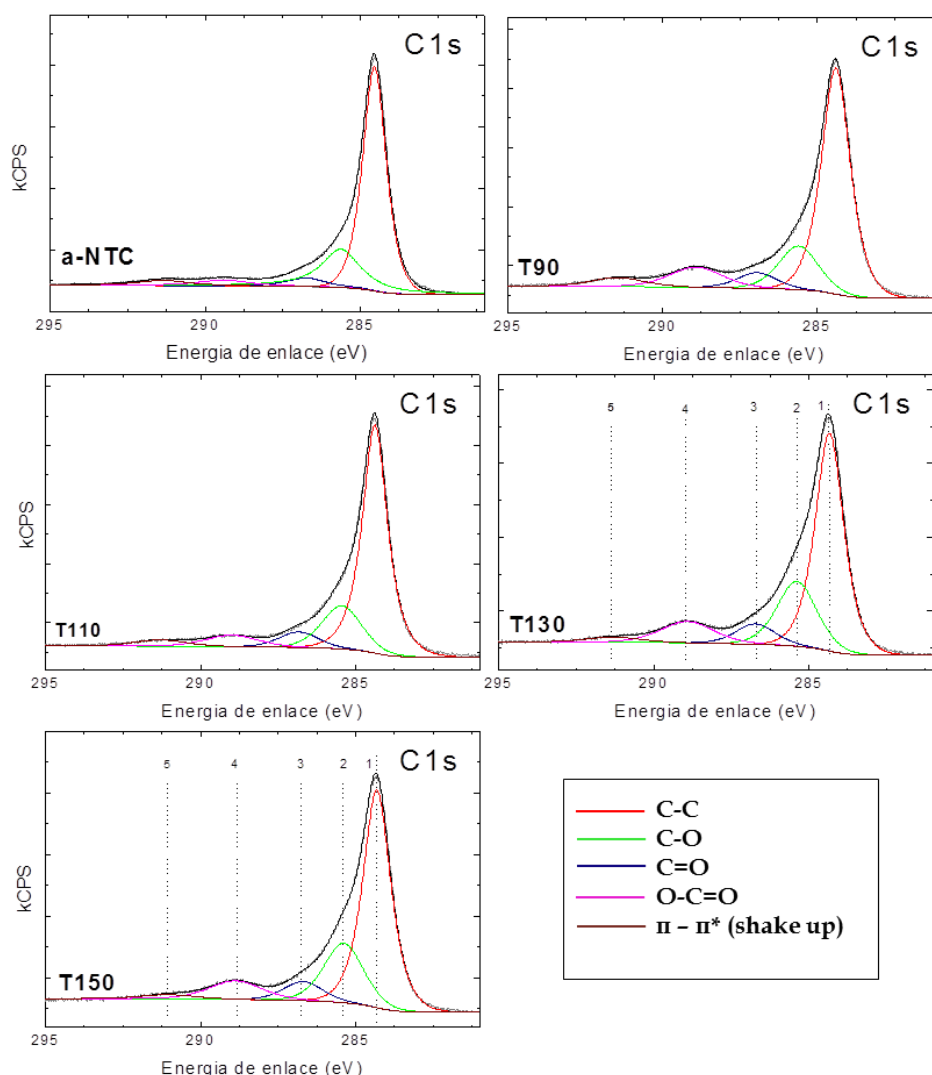


Figura 6.1: Análisis XPS de a-NTC y NTC tratados T90, T110, T130 y T150.

En los espectros se pueden observar picos a las energías de enlace a 284,4; 285,5; 286,8; 288,9 y 291,3 eV que se pueden asignar a los enlaces C-C y C-H, C-O (C-OH ó C-O-C) y C-N, C=O y N-C-O, O-C=O y transiciones π - π^* (He et al., 2007; Huang et al., 2009). La posición de los picos se mantuvo en la misma energía de enlace para todas las muestras. Estas asignaciones se presentan en la Tabla 6.1, y se observa que en todos los casos las especies que se encuentran son las mismas, y que fueron observadas por otros autores que trabajaron con tratamientos similares (Ali and Mahmoud, 2013; Daoush and Hong, 2013; Gómez et al., 2016b; Okpalugo et al., 2005).

En el caso de los NTC sin tratamiento las especies oxidadas que se observan por XPS posiblemente se han formado durante el proceso de síntesis de los mismos (Satishkumar et al., 1996). Cabe destacar que para todas las muestras tratadas en las distintas condiciones la cantidad de enlaces C-O, C=O y O-C=O se incrementó con respecto al a-NTC (Tabla 6.1).

Tabla 6.1: Asignaciones de los picos en el espectro XPS.

Energía de enlace (eV)	284,4	285,5	286,8	288,9	291,3
Asignaciones posibles	C-C C-H	C-O C-N	C=O N-C-O	O-C=O	π - π^* (shake-up)
a-NTC	63.0%	23.7%	4.6%	4.6%	4.1%
T90	64.0%	16.1%	5.8%	9.9%	4.3%
T110	66.2%	17.8%	6.4%	6.3%	3.4%
T130	57.9%	22.6%	7.1%	10.0%	2.4%
T150	60.1%	21.9%	7.0%	9.1%	2.0%

Tanto en la Figura 6.1 como en la Tabla 6.1 se puede notar que, como es de esperar, el porcentaje de enlaces C-C es el más elevado en todas las muestras estudiadas. Esto es elemental ya que la estructura de los NTC está formada por una red de átomos de carbono ligados por enlaces covalentes C-C. Los ácidos sulfúrico y nítrico pueden oxidar a los átomos de carbono de la superficie de los NTC. Este proceso comienza primero con los enlaces C-C generando diferentes grupos oxidados, desde los alcoholes a los grupos carboxílicos, comportamiento que se puede apreciar en la Tabla 6.1 donde los porcentajes de las especies disminuyen hacia la derecha.

Debe notarse que en todas las muestras de NTC luego del tratamiento con ácido a diferentes temperaturas contienen mayores porcentajes de enlaces C-O y O-C=O que los que contienen los a-NTC. Es decir, el tratamiento ácido en las cuatro condiciones estudiadas genera una oxidación. Sin embargo, los porcentajes encontrados para cada una de las especies oxidadas varían sin seguir algún tipo de correlación. Cabe destacar que T130 contiene el menor porcentaje de enlaces C-C, y la mayor cantidad de C=O y

O-C=O, lo que indicaría que la oxidación en esta muestra es más agresiva que en las otras, seguida de los tratados a 150°C.

Las especies generadas varían de manera aleatoria para cada una de las condiciones planteadas. Sin embargo, el grado de oxidación puede analizarse mediante la transición $\pi-\pi^*$ (shake-up). Estas transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ se refieren al salto de un electrón del orbital π de un doble enlace, al orbital π^* (π antienlazante), que ocurre en las moléculas que presentan dobles enlaces conjugados.

En la Figura 6.2 se presenta el porcentaje de transiciones $\pi-\pi^*$ en función de la temperatura de tratamiento. En esta figura puede observarse que el shake-up disminuye con la temperatura de tratamiento. Este resultado indica que la estructura del nanotubo sufrió un daño a la estructura de la capa después de ser sometido a los diferentes tratamientos (Zhu et al., 1999). Este daño, traducido en menor cantidad de transiciones $\pi-\pi^*$, aumenta con la temperatura utilizada en el tratamiento.

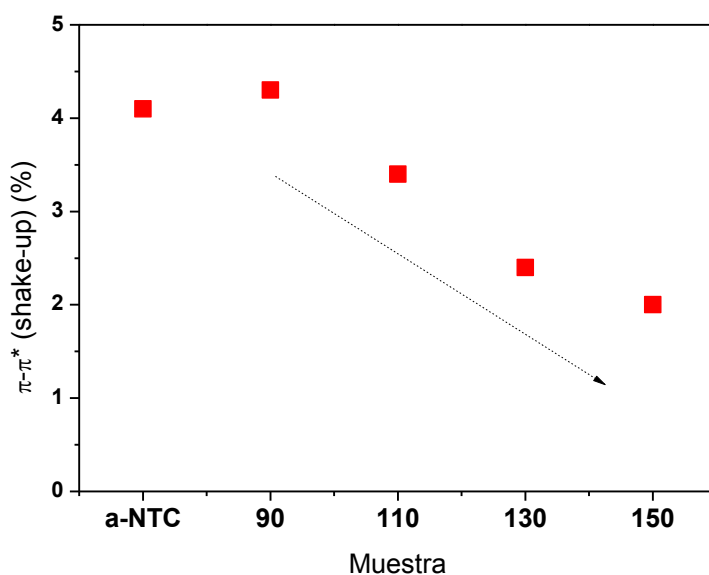


Figura 6.2: Porcentaje de la transición $\pi-\pi^*$ (shake-up) vs. temperatura de tratamiento.

6.2.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los espectros de las diferentes muestras de NTC con y sin tratamiento ácido se presentan en la Figura 6.3. En todas las muestras se observan principalmente, bandas a

3400, 1640, 2850-3000, 1550 y 1240 cm^{-1} . La banda observada a 2300 cm^{-1} se debe al CO_2 adsorbido por la muestra durante el ensayo.

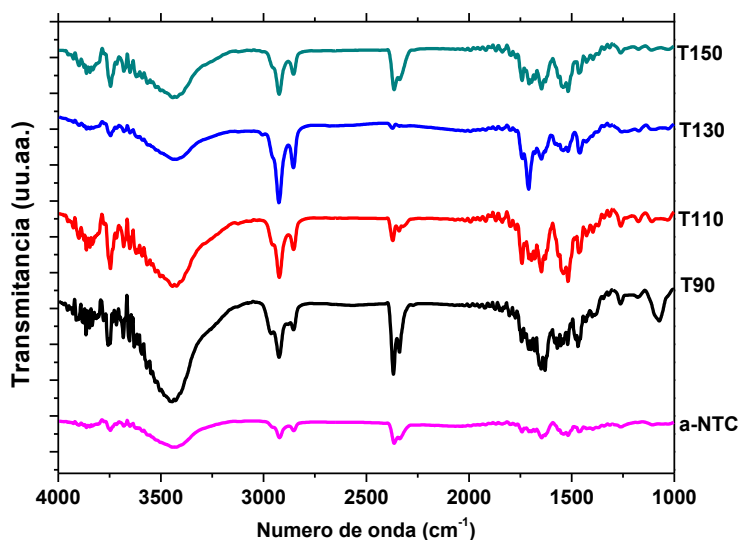


Figura 6.3: FTIR de los NTC originales (a-NTC) y tratados T90, T110, T130 y T150.

Tanto en los a-NTC como en los tratados se puede distinguir una banda ancha alrededor de los 3400 cm^{-1} y a 1640 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del estiramiento en los enlaces $-\text{OH}$ y a las vibraciones de flexión de los $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, respectivamente. Estas bandas aparecen debido a la humedad presente en las muestras o en el sistema de medida del equipo FTIR (Li et al., 2016).

Las bandas que aparecen en el intervalo 2850-3000 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico del enlace $\text{C}-\text{H}$ de los defectos estructurales de los NTC. El origen de estos defectos puede ser la presencia de anillos pentagonales o heptagonales que provocan curvaturas en su estructura; la existencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 , como también sucede con el grafito; o la incorporación de grupos funcionales generados en la purificación en condiciones fuertemente oxidantes (Zhang et al., 2003).

La banda en el rango 1650-1740 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ de los grupos funcionales carboxílicos. Si bien la masa utilizada no fue normalizada, es decir, no se puede hablar de cantidades o porcentajes de grupos funcionales, existen algunas diferencias de tipo cualitativo entre los a-NTC y los NTC tratados con ácido.

La principal diferencia está en la banda que se adjudica al enlace -COOH . En los a-NTC esta banda es imperceptible, frente a las demás bandas en esta misma muestra. Mientras que en los NTC que fueron tratados con ácido a las cuatro temperaturas esta banda está claramente presente.

La presencia de enlaces C-N se pudieron identificar por la presencia de la banda a 1240 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento de ese enlace ($\nu\text{C-N}$). La incorporación de átomos de nitrógeno a la estructura gráfica también se puede ver en la señal a 1580 cm^{-1} , que se debe a una mezcla del modo de estiramiento de los enlaces C=N y C=C ($\nu\text{C=N+C=N}$). Estos resultados concuerdan con estudios previos (Biniak, S et al., 2008; Boncel et al., 2014; Kaufman et al., 1989; Lai et al., 2003).

Las especies oxidadas encontradas son las mismas que las que se encontraron por XPS y concuerdan con estudios previos (Stobinski et al., 2010).

La funcionalización de los NTC genera especies oxidadas en la superficie de los mismos. Estas especies generadas evitan la formación de aglomerados logrando obtener una buena dispersión en fase acuosa, y probablemente también en una matriz cerámica. No obstante una buena dispersión de los NTC en la matriz cerámica no garantiza una suficiente conexión entre los granos del cerámico y los NTC, y esto va en detrimento de las propiedades mecánicas del compuesto (Suárez et al., 2013b). Lo notable de la funcionalización de los NTC mediante ácidos es que, además de lograr una buena dispersión, las especies oxidadas propician un contacto íntimo con la matriz cerámica, y de esta manera los nanotubos de carbono estarían actuando como como refuerzo del material.

6.2.3. Espectroscopía Raman

La Figura 6.4 muestra los espectros Raman de los NTC tratados y sin tratar. En todos los casos se observa el pico característico a 1360 cm^{-1} , correspondiente a la banda D, y otro a 1590 cm^{-1} , correspondiente a la banda G. La banda D se asocia con un “desorden” en la estructura del grafito y la G, con el orden en la estructura cristalina. En los NTC que han sido tratados con ácido se observa en la banda G un hombro a una frecuencia $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ que se conoce como la banda D' (Behler et al., 2006). Esta, al

igual que la banda D, corresponde a una doble resonancia producida por defectos y perturbaciones en la superficie. En los a-NTC esta banda es casi imperceptible.

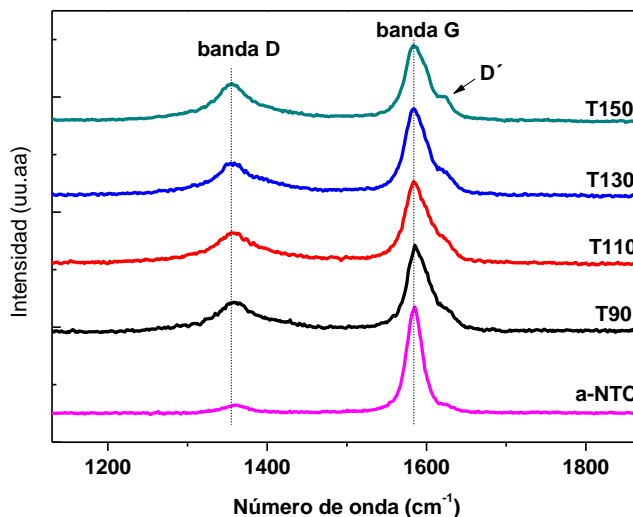


Figura 6.4: Espectros Raman de a-NTC, T90, T110, T130 y T150.

La Tabla 6.2 muestra la posición de las bandas G y D, así como también la relación de intensidades I_D/I_G . Esta relación puede usarse como parámetro para estimar el grado de ordenamiento y la cantidad de defectos presentes en la superficie de los NTC (Katagiri et al., 1988). Por ejemplo, un valor alto de esta relación significa que existen defectos en la superficie y un bajo grado de grafitización (Lu et al., 2012).

Como se puede ver en la Tabla 6.2 la I_D/I_G crece considerablemente después del tratamiento ácido. Esto se traduce a un daño producido por el ataque ácido, que se observa también por MET (sección 6.3.6). En todos los casos, esta relación se incrementó con respecto a los a-NTC arrojando un valor de 0,7 para T90 y T150, y de 0,8 para T110 y T130.

Motchelaho et al. realizó un tratamiento ácido a 120°C variando el tiempo y la proporción de HNO_3 y estudió el efecto del tratamiento sobre el daño superficial a partir de la espectroscopia Raman, encontrando que la relación I_D/I_G también aumenta luego del tratamiento (Motchelaho et al., 2011). Por su parte, Fraczek-Szcypta usó una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 a 60 y 70°C y también encontró que la relación I_D/I_G

aumenta su valor después del tratamiento y esto lo explica como una disminución de la cristalinidad (Fraczek-Szczypta et al., 2013).

En la Tabla 6.2 se puede notar que las relaciones I_D/I_G prácticamente no varían con la temperatura de tratamiento.

Tabla 6.2: Posición de las bandas G y D, y relación entre sus intensidades para las muestras a-NTC, T90, T110, T130 y T150.

	Número de onda (cm ⁻¹)		I_D/I_G
a-NTC	G	1360	0,1
	D	1585	
T90	G	1362	0,7
	D	1590	
T110	G	1360	0,8
	D	1585	
T130	G	1360	0,8
	D	1583	
T150	G	1360	0,7
	D	1585	

6.2.4. Potencial zeta

Se midieron los potenciales zeta de los NTC tratados a diferentes pH. La Figura 6.5 muestra la variación del potencial zeta en función del pH.

La primera diferencia notable en esta figura es que los a-NTC presentan un potencial zeta positivo o negativo, dependiendo del pH, mientras que los NTC funcionalizados con ácido tienen potenciales zeta negativos en todo el rango de pH estudiado (3-11).

El punto isoelectrico (potencial zeta = 0) para los a-NTC se encuentra aproximadamente en pH 6. Así, por debajo de este pH la superficie estará cargada positivamente y por encima, negativamente.

Con respecto a los NTC tratados con ácido se observa que T90 disminuye al incrementarse el pH, mientras que T110, T130 y T150 en general disminuye, pero de manera oscilante.

En casi todo el rango de pH estudiado, se observa que la T110 presenta valores más negativos de potencial zeta. La dispersión acuosa de los NTC está determinada por la negatividad de su superficie, por lo que T110 presentaría un mejor comportamiento a la dispersión respecto a las demás muestras analizadas.

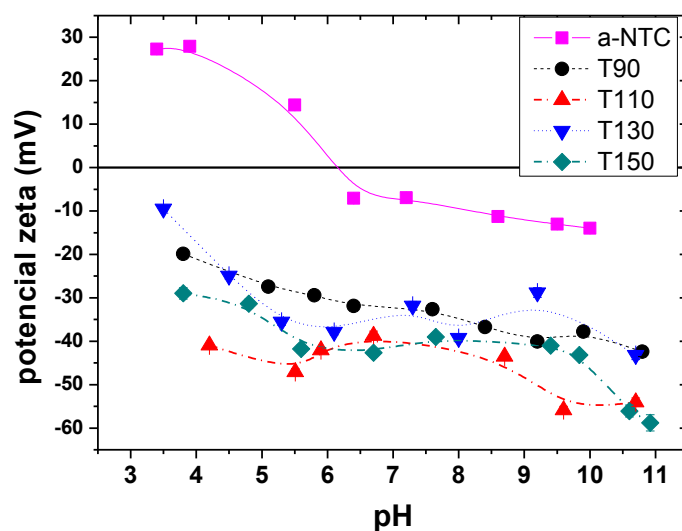


Figura 6.5: Potencial zeta de los a-NTC y los tratados en función del pH.

El proceso de heterocoagulación (descrito en la sección 3.2.2 y utilizado para la conformación del compuesto 8YZ + 1% p/p NTC en el Capítulo 7) se ve mejorado cuando hay mayor diferencia entre las cargas electrostáticas de las partículas. Por lo tanto, todas las temperaturas de tratamiento estudiadas son adecuadas para generar la heterocoagulación.

Teniendo en cuenta el riesgo de manipulación del ácido nítrico y sulfúrico a alta temperatura, es recomendable llevar a cabo el tratamiento ácido a la temperatura mínima que permita obtener una diferencia apreciable entre el potencial zeta de la suspensión cerámica y el potencial zeta de la suspensión de NTC a pH al que ocurre la heterocoagulación electrostática cuyo valor es $\text{pH} \sim 4.5$. En el Capítulo 4 se muestra la medida del potencial zeta de la suspensión de 8YZ (Figura 4.3). A $\text{pH} \sim 4.5$ el valor de potencial zeta es de ~ 30 mV. Es decir que para que ocurra la heterocoagulación la suspensión de NTC debe presentar un potencial zeta de ~ -30 mV (notar el signo negativo). Todos los NTC tratados a las distintas temperaturas a $\text{pH} \sim 4.5$ presentan un potencial zeta de ~ -30 mV, con T130 al límite de este valor. Por lo tanto se espera que

en cualquiera de las condiciones de tratamiento aquí estudiadas la heterocoagulación con la matriz de zirconia resulte efectiva. En Capítulo 7 se mostrará cómo afecta la temperatura del tratamiento sulfonítrico a los composites formados por 8YZ y NTC.

6.2.5. Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó el análisis por XRD de los a-NTC y de los nanotubos tratados a las diferentes temperaturas. La Figura 6.6 muestra los difractogramas obtenidos. El pico de difracción a 26° (2θ) se refiere al plano (002) de la estructura hexagonal del grafito (Lu et al., 2008; Nishikiori et al., 2014; Rosca et al., 2005). Se observa que para las muestras T90, T110 y T130 este pico se aparta levemente hacia ángulos más bajos, indicando que la distancia entre las capas del grafito (capas del nanotubo) d_{002} se expande (de 3,42 a 3,45 Å) debido a la intercalación de iones sulfato y nitrato entre los cilindros coaxiales de grafeno que forman la estructura de los NTC (Li et al., 2016). Los picos a $42,5^\circ$ y 54° corresponden a las reflexiones características del grafito, y están asociados con los planos (100) y (004), respectivamente.

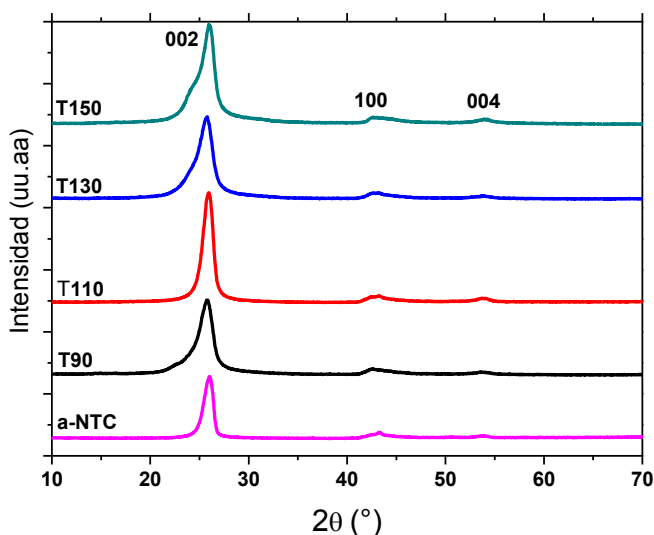


Figura 6.6: Difractogramas de a-NTC y tratados T90, T110, T130 y T150.

En la Figura 6.6 se puede observar que si bien existe un pequeño ensanchamiento del pico principal (particularmente en T130 y T150), el mismo puede deberse a un desorden superficial que afecta a la difracción pero que no produce pérdida de

cristalinidad. Para las muestras T130 y T150 se puede observar también la presencia de un hombro en el lado izquierdo de la reflexión del plano (002) del grafito (aproximadamente a 24°). El tratamiento térmico ácido podría modificar la distancia entre los planos, y como consecuencia aparece un pico a un valor menor de 2θ , correspondiente a un grafeno desordenado (Herzog et al., 1994).

6.2.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 6.7 a (a-NTC) se muestra la micrografía de los a-NTC (sin tratamiento) indicando una microestructura de tubos con paredes (superficies) relativamente lisas y sin rugosidades. Las Figuras 6.7 b, c, d y e corresponden a las muestras T90, T110, T130 and T150 respectivamente. Las partículas más grandes que aparecen en algunas figuras (principalmente en la Figura 6.7 a) son producto de la grilla utilizada en la medición.

En la Figura 6.7 b (T90) se observan defectos en las paredes externas de los NTC, estos defectos son de tipo ranura (Zhou et al., 2014). Este tipo de defectos crece alrededor de la circunferencia del tubo y eventualmente puede convertirse en un defecto de tipo circunferencia (indicados en la Figura 6.7 b con flechas punteadas).

La muestra T90 presentan puntas redondeadas similares a las de los a-NTC. Cuando se aumenta la temperatura a 110°C se observa que las puntas de los NTC comienzan a abrirse (Figura 6.7 c). Ebbesen y Kim et al. mostraron que las puntas de los NTC consisten en anillos de cinco carbonos con una curvatura importante (Ebbesen et al., 1994; Kim et al., 2005). Los átomos de carbono en estos anillos son propensos a oxidarse, por lo que los enlaces $\text{C}=\text{C}$ se rompen y como consecuencia la punta del nanotubo se abre. Con respecto a esto, Liu et al. observó que usando una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ las terminaciones de los tubos quedaban abiertas después del tratamiento, arribando a la conclusión de que los grupos carboxílicos se producían en las puntas abiertas de los tubos (Liu et al., 1998). Chen et al. también estudió la oxidación de los NTC concluyendo que la oxidación se da en el extremo de los tubos y en los laterales de las paredes (Chen et al., 2001). Otro efecto que comienza a notarse en el material T110 es un desprendimiento de la capa externa del nanotubo (marcado en la Figura 6.7 c con un rectángulo blanco). Zhou et al. afirman que este desprendimiento

produce láminas de grafeno con cierta curvatura y, simultáneamente, una alta cristalinidad en las paredes interiores de los NTC (Zhou et al., 2014).

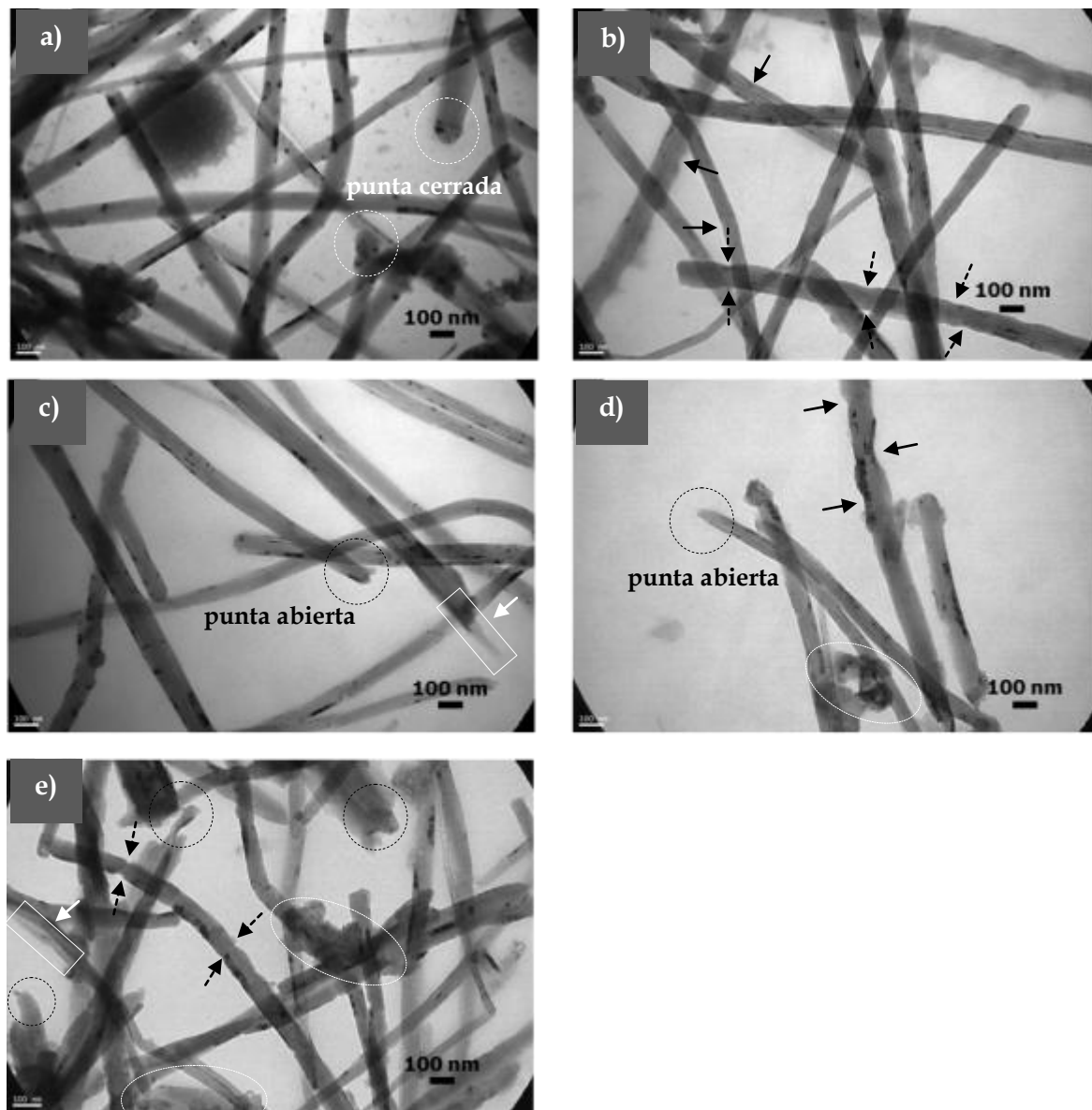


Figura 6.7: Micrografías MET de las muestras de a) a-NTC, b) T90, c) T110, d) T130 y e) T150.

En las Figuras 6.7 d y e se observa que se pierde casi completamente la característica lisa de las paredes de los nanotubos. Especialmente en la muestra T150 se presentan varios surcos y pliegues en ciertos sitios. En la Figura 6.7 d se observa que la

superficie de los T130 presenta defectos de tipo ranura más profundos que los observados en T90. En esta figura también se observan NTC con longitudes menores que las originales. Estos NTC “cortos” se observaron también –y en mayor proporción– en los T150 (Figura 6.7 e).

La evolución de la morfología de los NTC a medida que aumenta la temperatura se puede describir de la siguiente manera: en principio los a-NTC presentan paredes lisas y puntas “cerradas” formadas por anillos de cinco o siete átomos de carbono. Al tratar los a-NTC con la mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico a 90°C se generan defectos de tipo ranura y/o de circunferencia. Si se aumenta la temperatura a 110°C las puntas de los nanotubos comienzan a abrirse y a lo largo del nanotubo se produce el desprendimiento de láminas de grafeno pero con cierta curvatura, propia de la forma del nanotubo que la contenía. Finalmente, a temperaturas mayores a 130°C los nanotubos de carbono se cortan dando lugar a pequeños fragmentos de NTC que se agrupan entre sí. Estos pedazos pequeños de NTC posiblemente se hayan formado a partir de cortes en los defectos generados por el tratamiento ácido en la superficie de los a-NTC.

Debido a la diferencia entre las superficies de los NTC tratados y sin tratar, (rugosidades, pliegues y surcos) se puede concluir que el tratamiento sulfonítrico a cortos tiempos genera la oxidación de los nanotubos, traducido en una modificación y hasta deterioro de la superficie de los mismos, y a su vez este deterioro se incrementa con la temperatura del tratamiento.

6.3. Conclusiones Parciales

Se realizó el tratamiento de MWNTC con el objetivo de estudiar la modificación superficial a fin de lograr una buena dispersión y distribución de los mismos en un material final que los contenga. El mismo se llevó a cabo mediante un tratamiento sulfonítrico a diferentes temperaturas (90, 110, 130 y 150°C).

Se observó mediante las técnicas de XPS que existe un aumento en la cantidad de especies oxidadas de la superficie después del tratamiento sulfonítrico a todas las temperaturas estudiadas. Además, se encontró que el porcentaje de cada una de las especies oxidadas varía con la temperatura del tratamiento ácido, siendo esta variación aleatoria.

El tratamiento ácido de distinta intensidad provoca alteraciones en la estructura del NTC, y esto se vio en las transiciones π - π^* . A medida que aumenta la temperatura del tratamiento disminuye el porcentaje de estas transiciones.

Por FTIR se observaron las mismas especies oxidadas que las que se encontraron por XPS y concuerdan con estudios previos.

Mediante la relación de intensidad I_D/I_G calculadas a partir de los espectros Raman se corroboró que luego de los tratamientos ácidos a todas las temperaturas propuestas se generan defectos en la superficie de los NTC. Los valores encontrados para I_D/I_G no sugieren una gran divergencia entre los distintos tratamientos utilizados.

El aumento de especies oxidadas mejora la dispersión de los NTC en solución acuosa, de acuerdo a los valores de potencial zeta observados favoreciendo el anclaje de los mismos en una posible matriz que los contenga.

Por DRX se encontró que a altas temperaturas de tratamiento (130 y 150°C), se observa una contribución de un pico de grafeno desordenado.

Mediante MET se observó que existe un deterioro en las paredes de los nanotubos de carbono a partir de los 90°C. Los defectos formados son de tipo ranura y algunos llegan a ser de tipo circunferencial. Luego de los 110°C se observa que las puntas de los NTC se abren y además, se empieza a ver un desprendimiento de las paredes exteriores de los NTC. A temperaturas mayores a 130°C se observan NTC de corta longitud, probablemente generados por cortes en los NTC originales (a-NTC).

La funcionalización de los NTC genera especies oxidadas en la superficie de los mismos. Estas especies generadas evitan la formación de aglomerados logrando obtener una buena dispersión en fase acuosa y también dentro de una matriz cerámica. Además la oxidación logra producir enlaces fuertes entre los NTC y la matriz cerámica dentro de un compuesto, y esto permitiría incrementar las propiedades mecánicas del mismo.

En el siguiente capítulo se abordará la preparación de composites de zirconia cúbica (8YZ) con un 1% p/p de NTC y se evaluará la efectividad del tratamiento ácido en la incorporación de NTC a la matriz cerámica.

Capítulo 7

Compositos ZrO_2 – NTC

7.1. Introducción

En este capítulo se analiza el efecto de la incorporación de nanotubos de carbono en un material de ZrO_2 cúbica.

En el Capítulo 5, se presentó un análisis de la evolución de propiedades texturales y mecánicas de materiales conformados por zirconia monoclinica, tetragonal y cúbica, en función de la temperatura de sinterización, además de las modificaciones que se dan en estas propiedades cuando se las sinteriza por distintas vías. Se observó que los materiales conformados por zirconia cúbica (8YZ) presentan mayor crecimiento de grano y sus propiedades mecánicas son inferiores en comparación con aquellos conformados por zirconia tetragonal (3YZ).

En bibliografía, la mayoría de los trabajos en los que se introducen nanotubos de carbono a una matriz cerámica con la intención de reforzar el material, la matriz cerámica utilizada es en general alúmina y/o zirconia tetragonal. Frente a éstos, los estudios en NTC dentro de una matriz de zirconia cúbica son los menos. Por esto, y con el objeto generar un refuerzo a través de fibras de carbono en el material final, se decidió hacer un estudio de cómo afecta la incorporación de los NTC a una matriz de zirconia cúbica (8YZ).

El refuerzo en cerámicos estructurales usando nanotubos de carbono (NTC) ha sido estudiado por diversos grupos de trabajo (Cho et al., 2009; Estili et al., 2008, 2013a; Zapata-Solvas et al., 2012); esto se debe a las buenas propiedades mecánicas que

presentan estas fibras. La motivación de estos estudios reside en que las características de los nanotubos de carbono también se encuentren en una escala macro, es decir, que se genere una mejora en una matriz cerámica al incorporar NTC. Esta especie de sinergia se da debido a una transferencia de carga interfacial desde la matriz cerámica hacia los NTC (Estili and Kawasaki, 2010; Estili et al., 2011). Este proceso de transferencia de carga requiere un contacto (interface) íntimo entre el cerámico y el nanotubo de carbono (Estili et al., 2013b). La respuesta mecánica de un composito cerámico-NTC sin poros y estructuralmente uniforme depende fuertemente de la capacidad de los NTC de transferir una carga aplicada hacia la matriz cerámica. Si la transferencia de carga es escasa, o la capacidad de soporte de carga de los NTC se ve reducida durante el procesamiento -el cual involucra generalmente altas temperaturas y tratamientos de superficie- los NTC actuarán como un defecto deteriorando las propiedades mecánicas, incluso si están uniformemente dispersos dentro de la matriz con un íntimo contacto. La resistencia al cizallamiento entre paredes de los NTC multicapa es lo que produce el fortalecimiento de la matriz cerámica. Cuanto más alta sea esta resistencia, más alta será la capacidad que tendrá el refuerzo (NTC) de que le sea transferida la carga desde la matriz (Estili and Sakka, 2014).

Dentro de los métodos propuestos por varios autores para introducir NTC en una matriz cerámica, la heterocoagulación electrostática aparece como una alternativa de mínima complejidad, escalable y lo más importante, permite obtener materiales con una homogeneidad apreciable (Estili and Kawasaki, 2008).

El proceso de heterocoagulación, como se describió anteriormente, consiste básicamente en la precipitación de un compuesto formado por dos partes, en este caso las partes son 8YZ y NTC. Esta precipitación se denomina heterocoagulación, y se produce debido a la atracción entre cargas de diferente signo presentes en cada una de las partes (cargas de signo positivo en la superficie de 8YZ y carga de signo negativo en la de los NTC). En la Figura 7.1 se presenta un esquema del proceso de heterocoagulación.

Con el objeto de obtener materiales compuestos de 8YZ y NTC, donde los NTC estén homogéneamente distribuidos se prepararon compositos de ZrO_2 y NTC por heterocoagulación electrostática. Los detalles y condiciones de este procedimiento fueron descritos en el Capítulo 3. Los materiales compuestos por 8YZ + 1%p/p NTC se

denominarán 8YZ-NTC y un sufijo que hará referencia a la temperatura de tratamiento a la que han sido sometidos los NTC.

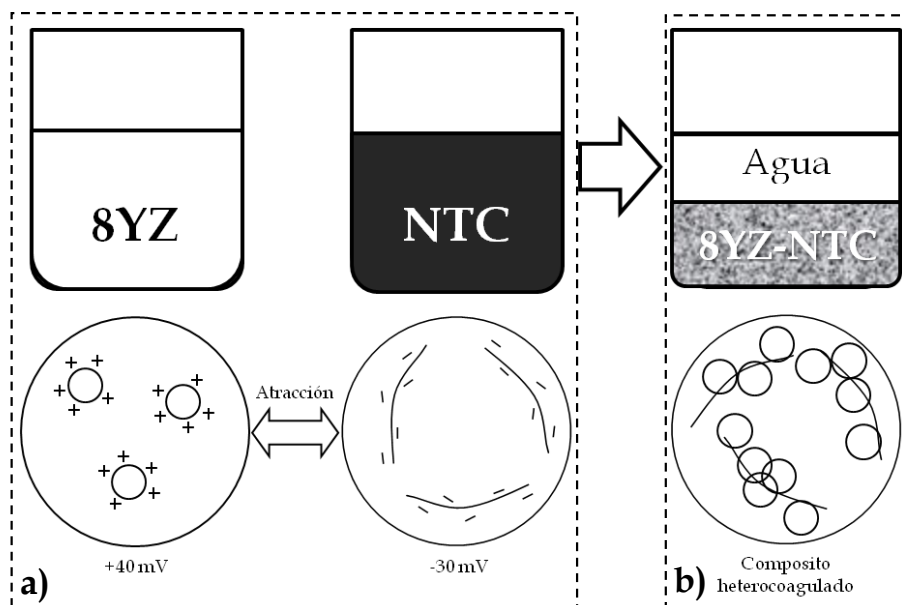


Figura 7.1: Esquema de a) Suspensiones acuosas de NTC (tratados con ácido) y del polvo 8YZ, dispersas por efecto de ultrasonido; b) Mezcla de las dos suspensiones después de 30 minutos bajo agitación.

En la primera parte de este capítulo se hace una comparación entre los polvos de 8YZ y el compuesto que contiene NTC, a través de la caracterización del compuesto 8YZ-NTC130 formado por zirconia cúbica y por nanotubos de carbono tratados con una mezcla sulfonítrica a 130°C (de ahí su denominación 8YZ-NTC130). Estos polvos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y distribución de tamaño de partícula. Finalizando esta primera sección, se muestra cómo se ve mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) el polvo preparado por heterocoagulación del compuesto 8YZ-NTC130.

Siguiendo, se muestra la caracterización por diversas técnicas de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 sinterizados en condiciones de vacío a 1300 °C por *spark plasma sintering*

(SPS)⁴ en el National Institute for Materials Science (NIMS - Japón) y en el Instituto de Cerámica y vidrio (ICV - España). Las condiciones de trabajo empleadas en este proceso fueron especificadas en el Capítulo 3.

Se llevó a cabo la difracción de rayos X (DRX) de los materiales, luego se continuó con la medición de densidad y porosidad mediante el método de Arquímedes en agua y se tomaron imágenes de la superficie pulida y de la superficie de fractura de los materiales utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB). Para determinar los cambios en la superficie de los NTC una vez incorporados al polvo cerámico se llevó a cabo la espectroscopía Raman del polvo 8YZ-NTC130, del mismo composito sinterizado, y a estos se los contrastó con los NTC tratados a 130°C (NTC130).

Con el fin de determinar y comparar las propiedades mecánicas de estos materiales, en especial, establecer lo que ocurre cuando se introducen NTC en el material 8YZ, se realizaron ensayos de indentación para determinar la dureza Vickers (Hv) y la tenacidad a la fractura (K_{IC}). La dureza Vickers también fue determinada por microindentación, método que brinda además el valor del módulo de elasticidad. Por último se midió la resistencia a la flexión.

Por su naturaleza gráfica se estima que los NTC podrían actuar como lubricantes dentro del material que los contenga. Por lo tanto, resulta interesante evaluar el efecto de los NTC en el comportamiento tribológico y comparar la resistencia al desgaste de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130. El ensayo de resistencia al desgaste según las condiciones planteadas en la sección 3.3.9.

Luego, se presenta un análisis de las propiedades de los compositos preparados con NTC tratados a otras temperaturas distintas de 130°C. Estos resultados ponen de manifiesto el efecto de la temperatura del tratamiento ácido en los NTC, es decir, cómo se ven afectadas (modificadas) las propiedades finales del composito en función de la temperatura de tratamiento.

⁴ Se agradece especialmente al Profesor Yoshio Sakka y a su grupo de investigación del National Institute for Materials Science (NIMS) en Tsukuba, Japón, por su colaboración en este capítulo principalmente en el sinterizado por SPS y la caracterización de los materiales mediante ensayos de flexión. También el agradecimiento es hacia la Dra. Carmen Baudín y su grupo de investigación del Instituto de Cerámica y vidrio (ICV) de Madrid, España, por su colaboración en la sinterización por SPS y la caracterización de los materiales mediante Raman, microindentación y resistencia al desgaste.

Finalmente, se presentan los resultados de la molienda por vía húmeda de estos polvos. Esto se llevó a cabo con el propósito de homogeneizar los polvos que se obtuvieron por heterocoagulación electrostática.

La sinterización por SPS resulta efectiva en los materiales aquí estudiados. Sin embargo este tipo de tecnología no es comúnmente utilizada en la actualidad en Latinoamérica debido a su gran costo. Existen además otros métodos de sinterización de materiales carbonosos, que no dañan el contenido de carbono, como por ejemplo el uso de hornos de vacío, o que utilizan algún gas noble como argón, o gases como el nitrógeno. El objetivo principal es conseguir una atmósfera no oxidante para preservar el material de carbono.

En este trabajo se intentó llevar adelante la sinterización de los composites formados por zirconia cúbica y nanotubos de carbono en un horno con entrada de gas N_2 . Esta sinterización se realizó en el CETMIC con un horno adecuado para mantener una atmósfera de gas nitrógeno y evitar la entrada de oxígeno, generando una atmósfera apropiada para este tipo de materiales que se oxidan fácilmente. A pesar del esfuerzo en optimizar el funcionamiento de este horno, las experiencias arrojaron resultados desfavorables. Es por eso que aquí sólo se presentan los resultados de los materiales sinterizados por SPS.

7.2. Preparación de los composites

Los NTC que luego serían usados en la preparación del composite fueron tratados durante 20 minutos con una mezcla de H_2SO_4 (98%) y HNO_3 (68%) (3:1 v/v) a $130^\circ C$. Este tratamiento se describió en el Capítulo 3. Se prepararon dos suspensiones acuosas con cantidades controladas: una de NTC tratados a $130^\circ C$ (NTC130) y otra de 8YZ en polvo (Tosoh Corporation, Tokio, Japón), previamente tratada en un molino de bolas. Ambas suspensiones se llevaron a ultrasonido y agitación por más de 2 horas.

Para conocer a qué pH resultaría la mayor diferencia de cargas superficiales entre la suspensión de 8YZ y la suspensión de NTC se midió el potencial zeta de las mismas (Figura 7.2). Se encontró que la máxima diferencia de cargas se da a $pH \sim 4,5$, donde el potencial zeta de la suspensión de 8YZ resulta ser de ~ 30 mV y, contrariamente, el valor para la suspensión de NTC es de ~ -25 mV.

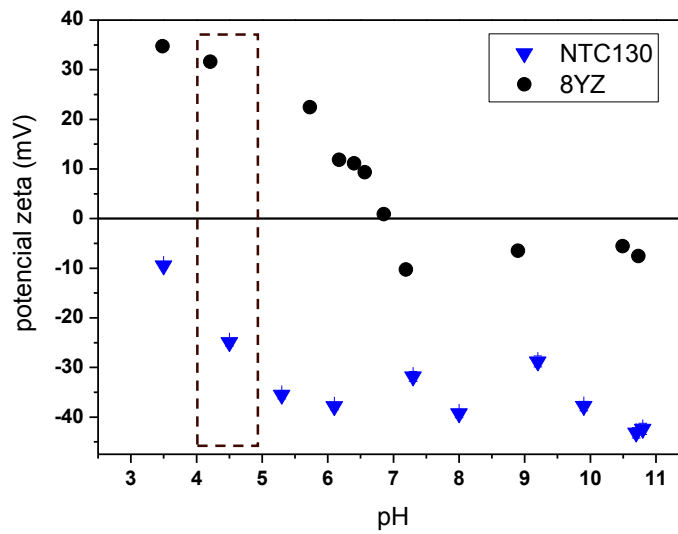


Figura 7.2: Potencial zeta de las suspensiones de NTC130 y 8YZ a diferentes pH. La zona punteada corresponde al pH de trabajo (pH~4,5).

7.3. Caracterización de los polvos heterocoagulados

7.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se obtuvieron los difractogramas de las mezclas heterocoaguladas. Estos se muestran en la Figura 7.3.

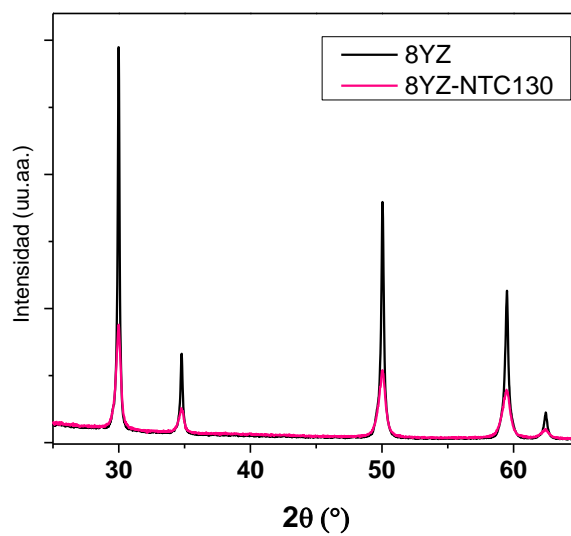


Figura 7.3: DRX de los polvos 8YZ y el compuesto 8YZ-NTC130.

Si se compara el difractograma del polvo de zirconia 8YZ con el del compuesto 8YZ-NTC130 no se observan diferencias importantes. Dado el bajo contenido de NTC, no se detectaron picos de éste material en las mezclas.

7.3.2. Distribución de tamaño de partícula

Dado que los composites fueron preparados por heterocoagulación, pasando por varias etapas de procesamiento, es importante determinar el tamaño de partícula final obtenido en cada uno de ellos. Se obtuvo la distribución de tamaño de partícula de los composites en verde heterocoagulados (Figura 7.4). Se observa que al incorporar NTC a la zirconia se acrecienta la bimodalidad en la distribución de tamaño de partícula, encontrándose mayor cantidad de partículas de tamaño entre 1 y 8 μm .

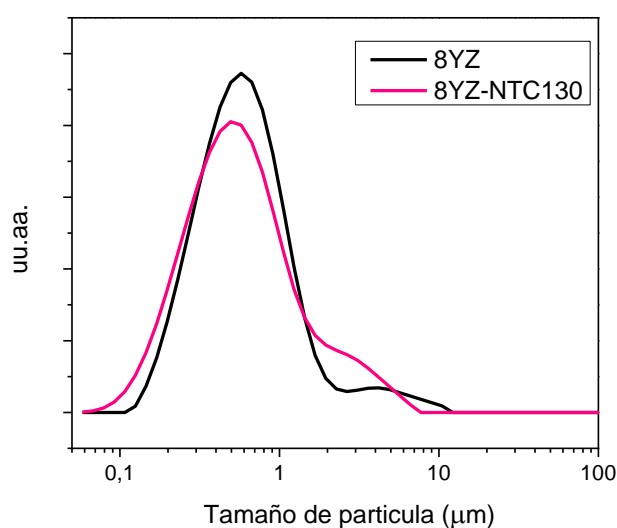


Figura 7.4: Distribución de tamaño de partícula de 8YZ y el compuesto 8YZ-NTC130 en verde.

7.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En las Figuras 7.5 a, b, c y d se muestran imágenes del polvo heterocoagulado 8YZ-NTC130 a distintas magnificaciones. Se puede observar que las partículas de zirconia (partículas redondeadas de color oscuro) están rodeando a los nanotubos de carbono (Figura 7.5 a y b). Estas imágenes ratifican el efecto de la heterocoagulación

electrostática como un método efectivo para obtener materiales cerámicos con nanotubos de carbono. Se puede observar también que las partículas de zirconia se sitúan en las zonas más defectuosas de los tubos (Figura 7.5 c y d).

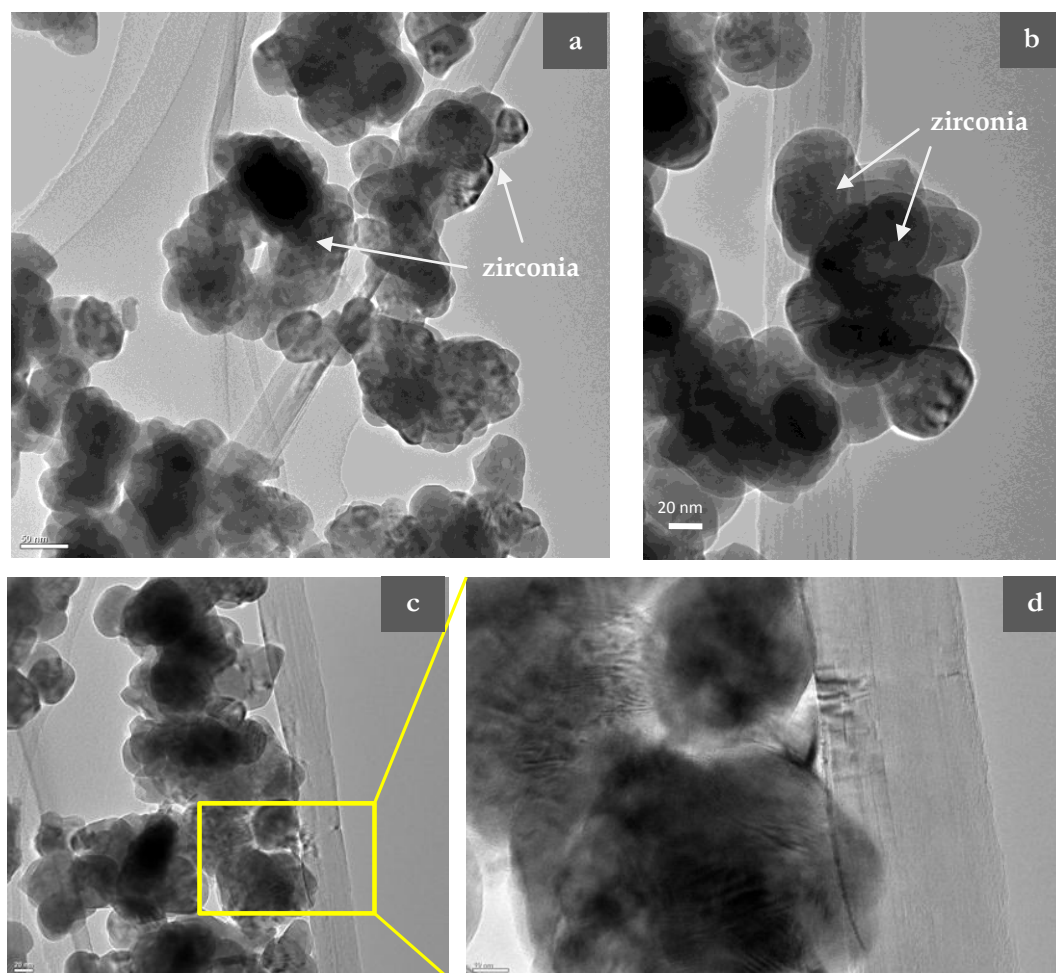


Figura 7.5: Imágenes TEM del polvo heterocoagulado de 8YZ-NTC130.

7.4. Sinterización en spark plasma sintering (SPS)

Los polvos de 8YZ y 8YZ-NTC130 fueron sinterizados por *spark plasma sintering* (SPS). En este capítulo se muestran los resultados de los materiales sinterizados a 1300°C. Las condiciones y parámetros empleados en este proceso se describen en la sección 3.2 del Capítulo 3.

7.5. Caracterización de los compositos sinterizados en SPS

7.5.1. DRX

En la Figura 7.6 se muestran los difractogramas de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 antes y después del sinterizado por SPS.

El composito sinterizado presenta una mayor intensidad y agudeza en los picos de la ZrO_2 .

Se observa que luego de la densificación, la incorporación de los NTC a la zirconia cúbica produce un ensanchamiento notable en los picos a 30° , 52° y 59° de 2θ .

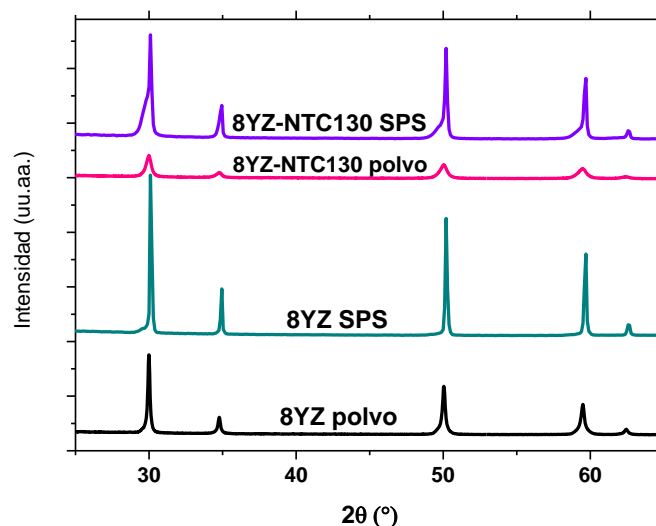


Figura 7.6: Difractograma de 8YZ y el composito 8YZ-NTC130, en polvo y después de ser sinterizados.

7.5.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 7.7 se presentan los espectros Raman del material 8YZ-NTC en polvo y densificado a través de SPS y además el de los NTC tratados a 130°C (T130). En estos espectros se observa que tanto la intensidad y ancho de los picos, como la relación entre la banda D (modo degradado) y la banda G (modo gráfico) generalmente usada para evaluar el desorden en la superficie de los NTC son muy similares antes y después de la sinterización, lo que indica la preservación de la cristalinidad de los NTC en el material densificado.

Se puede observar que la intensidad y el ancho de los picos son similares en el composito y en los T130, indicando que no hay daño de los NTC una vez incorporados en la matriz cerámica de 8YZ.

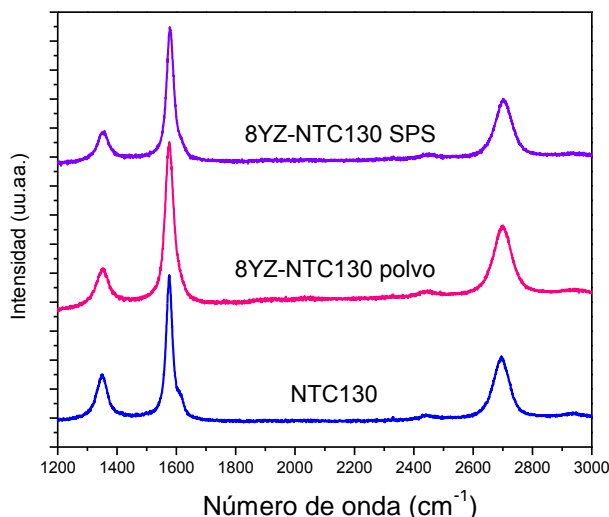


Figura 7.7: Espectros Raman del composito 8YZ-NTC130 sinterizado por SPS (-), en polvo (-), y de los NTC tratados a 130°C (-).

7.5.3. Densidad y porosidad

Se midió la densidad y la porosidad abierta por el método de Arquímedes en agua del composito sinterizado por SPS y se las comparó con la zirconia sinterizada en las mismas condiciones. El material 8YZ-NTC130 sinterizado a 1300°C presentó densificación completa, con un valor de densidad de 5,79 g/cm³ (Apéndice I). El material 8YZ sinterizado por SPS a la misma temperatura presentó también alta densificación, representado por un valor de densidad de 99,8 % y una porosidad abierta de 0,03 %. Estas características son propias de un sinterizado por SPS, tecnología que, como se dijo anteriormente, permite obtener materiales densos en tiempos cortos y bajas temperaturas.

7.5.4. Microestructura y tamaño de grano

En las Figuras 7.8 se muestran las imágenes MEB de los materiales sinterizados 8YZ y de los compositos 8YZ-NTC130 sinterizados a 1300°C por SPS. Imágenes de estos materiales sinterizados a 1200°C se muestran en el Apéndice II.

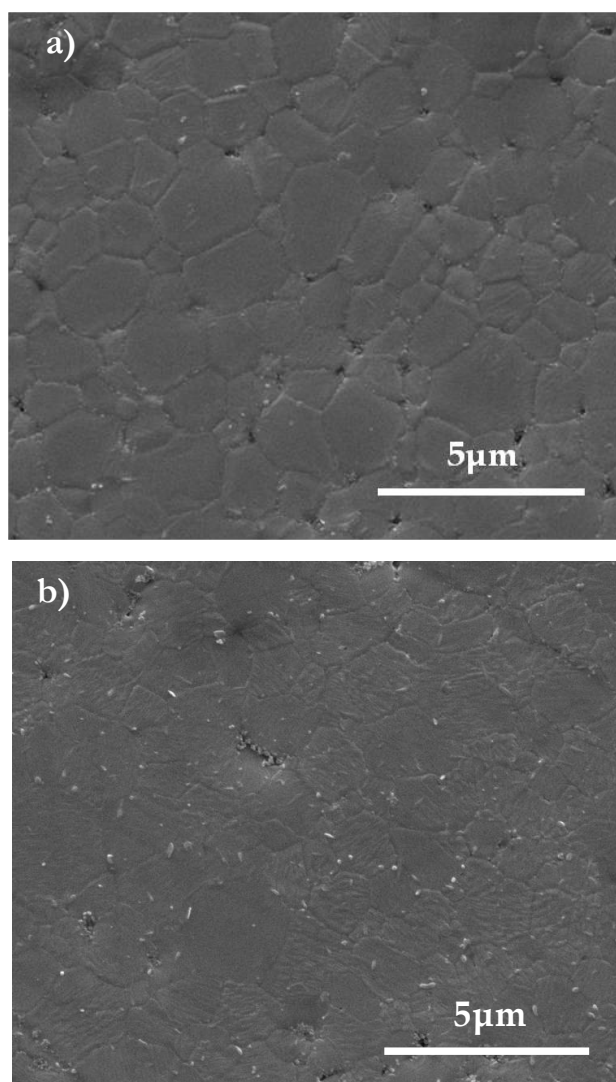
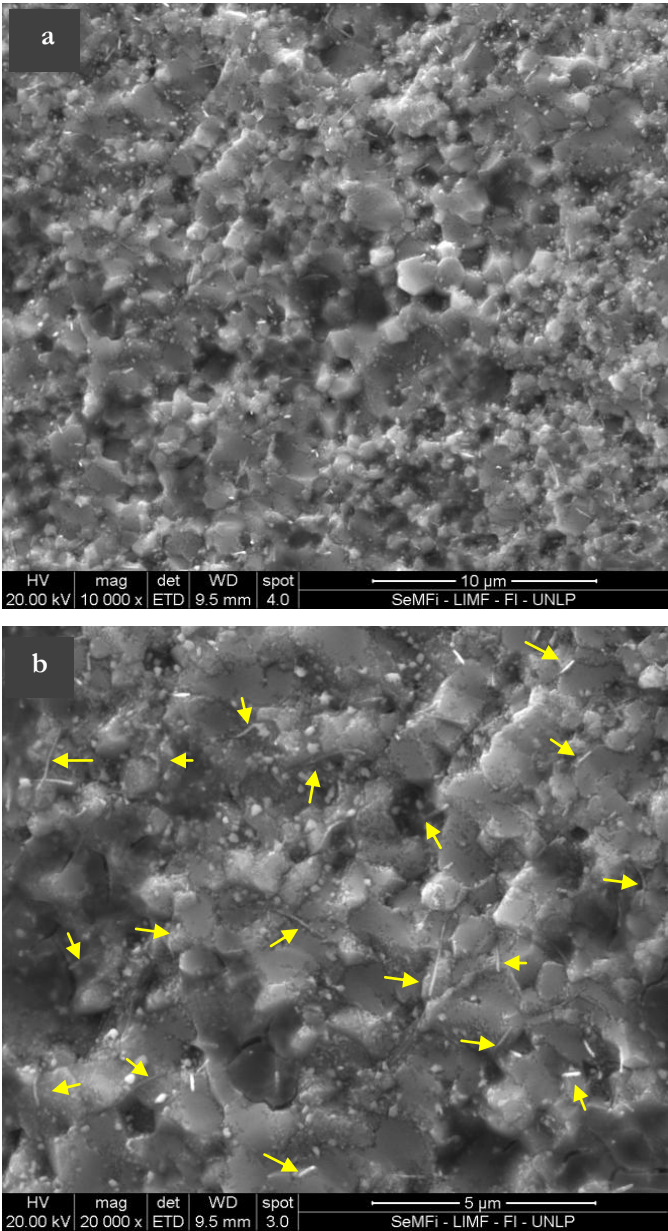


Figura 7.8: Imágenes MEB de a) 8YZ y b) 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS a 1300°C.

En la superficie pulidas del composito 8YZ-NTC130 (Figura 7.8 b) no se observa la presencia de nanotubos de carbono. Esto se debe a que al pulir la superficie del composito los NTC que están ubicados perpendicularmente al plano de la superficie pulida son arrancados (apareciendo poros en el lugar que deja el NTC) y por otra

parte, los NTC paralelos a la superficie se acomodan preferentemente en el borde de grano del material de zirconia.



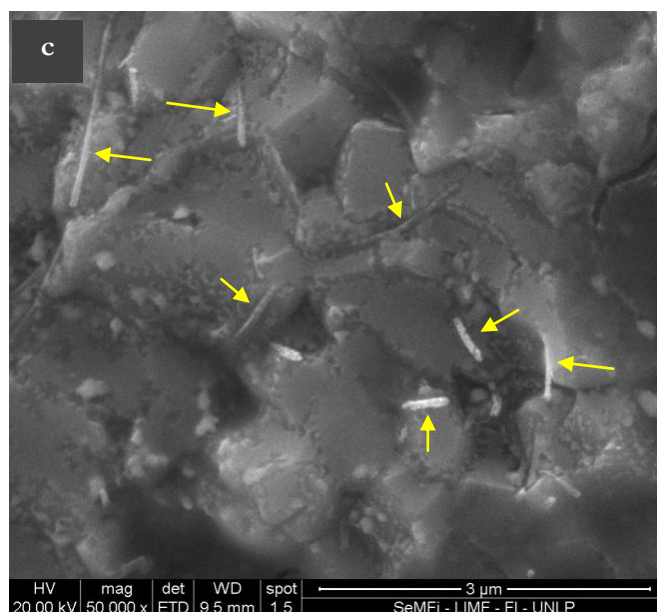


Figura 7.9: Imágenes MEB de la superficie de fractura de 8YZ-NTC130 a distintas magnificaciones. Las flechas en amarillo indican la ubicación de los NTC en la matriz de 8YZ.

Se midió el tamaño de grano de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130. En las Figuras 7.8 a y b se observa que el tamaño de grano en ambos materiales es muy similar, con $\sim 1,6 \mu\text{m}$ en promedio, un valor mínimo de $\sim 0,7 \mu\text{m}$ y un valor máximo de $2,9 \mu\text{m}$ en los dos casos.

En las Figuras 7.9 a, b y c se muestran las superficies libres de fractura de los composites sinterizados por SPS. En las mismas se observa que los NTC se distribuyen individual y uniformemente en los bordes de grano de la matriz de ZrO_2 (flechas amarillas). En la Figura 7.9 c) se observa que algunos NTC también se disponen atravesando los granos de 8YZ.

7.5.5. Dureza Vickers (H_v)

Se determinó la dureza Vickers de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS de acuerdo al método de indentación explicado en la sección 3.3 del Capítulo 3. En la Tabla 7.1 se muestran los valores obtenidos. Se encontró que en el material que contiene NTC, el valor medio de dureza Vickers aumenta en aproximadamente un 5%

con respecto al material sin NTC. Sin embargo, este aumento en el valor de Hv no se puede considerar como tal debido a que teniendo en cuenta la incertidumbre en la dureza Vickers del material 8YZ este alcanzaría el valor promedio 10,9 GPa encontrado para el composito 8YZ-NTC130.

Tabla 7.1: Dureza Vickers (Hv) de 8YZ y 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS a 1300°C.

Material	Hv (GPa)
8YZ	10,4 ± 0,8
8YZ-NTC130	10,9 ± 0,3

7.5.6. Tenacidad a la fractura por el método de indentación (K_{IC})

Se determinó la tenacidad a la fractura (K_{IC}) por el método de indentación descrito en el Capítulo 3 en los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130. En el Apéndice II se muestra la tenacidad a la fractura de estas muestras sinterizadas a 1200°C por SPS.

La comparación de los valores obtenidos se muestra en la Tabla 7.2. Se puede notar que la tenacidad del composito es superior a la de zirconia sin NTC en un porcentaje de casi 22%. Este aumento en la tenacidad es significativo y representaría un refuerzo en el material por la incorporación de las fibras. Este comportamiento ha sido reportado para compositos de 3YZ con nanotubos de carbono (Melk et al., 2015a). No obstante debe notarse que la incertidumbre de esta medida es del orden del 20 % para el material 8YZ-NTC130, por lo que el aumento en la tenacidad a la fractura en el composito no puede asegurarse por completo. Más allá de esta aclaración lo que sí puede confirmarse es que la tenacidad a la fractura no se ve perjudicada por la incorporación de NTC a la matriz de zirconia, a lo sumo lo más probable es que esta propiedad aumente.

Tabla 7.2: Tenacidad a la fractura (K_{IC}) de 8YZ y 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS a 1300°C.

Material	K_{IC} (Mpa·m ^{1/2})
8YZ	2,0 ± 0,2
8YZ-NTC130	2,5 ± 0,8

7.5.7. Microindentación: Dureza Vickers (Hv^*) y módulo elasticidad (E)

Se realizó el ensayo de microindentación en los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130. El ensayo de microindentación se llevó a cabo utilizando una carga de 5 y 10 N. Las Figuras 7.10 a) y b) muestran las marcas realizadas por el indentador en cada material aplicando 5 N. Durante el mismo, se registró en forma continua la carga y el desplazamiento sobre el indentador, obteniendo la curva carga-desplazamiento de la que se extrajeron los valores de módulo de elasticidad (E) y dureza (Hv^*) (Figura 7.11).

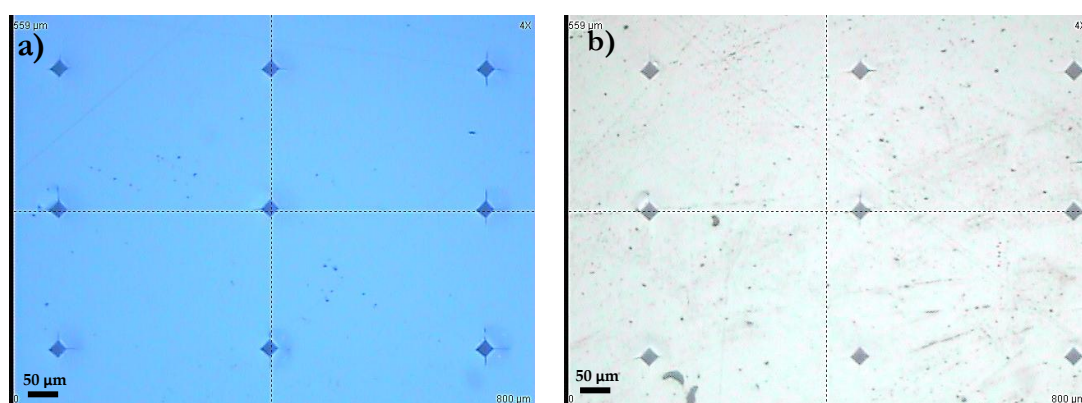


Figura 7.10: Indentaciones de 5 N en el material a) 8YZ y b) 8YZ-NTC130.

Se encontró que al aumentar la carga aplicada, Hv^* disminuye (efecto más notable en el material que contiene NTC) y E aumenta (alrededor de un 5%) para los dos materiales estudiados (Tabla 7.3). La disminución de Hv^* en función de la carga aplicada se debe al incremento en el tamaño de la indentación, comportamiento previamente reportado por (Nix and Gao, 1998). Se observó además una disminución en el valor de Hv^* en el material 8YZ-NTC130 respecto a 8YZ. Los valores de dureza Vickers obtenida por el modelo de Oliver y Pharr (Hv^*) fueron superiores a la dureza obtenida por el método convencional de indentación presentada en la Tabla 7.1. Este resultado se puede explicar considerando la diferencia que existe entre los métodos que se utilizan para obtener la medida durante cada uno de estos ensayos. A diferencia de la Hv^* , la dureza en el ensayo Vickers más usual se mide utilizando la huella residual al momento de la descarga. Durante la medida de la dureza suelen ocurrir fenómenos de relajación elástica, particularmente importante en materiales cerámicos,

tanto durante o después de la descarga. El ensayo Vickers convencional, a diferencia del ensayo de microindentación, engloba los efectos producidos por este fenómeno y puede explicar la diferencia observada entre la dureza H_v^* y H_v (Fan et al., 2016).

El módulo de elasticidad en cambio, al aplicar una carga de 10 N, aumenta su valor aproximadamente un 5% en los materiales que contienen NTC.

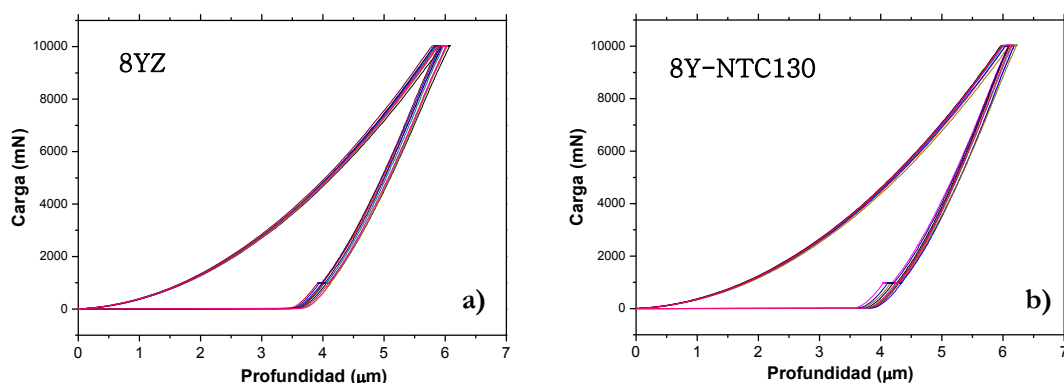


Figura 7.11: Curvas carga-penetración obtenidas en el ensayo de nanoindentación con 10N de carga, en los materiales a) 8YZ y b) 8YZ-NTC130.

Tabla 7.3. Dureza Vickers (H_v^*) y módulo de elasticidad (E) de los composites sinterizados por SPS a 1200 y 1300°C medida por microindentación empleando una carga de 5 y 10 N.

		8YZ	8YZ-NTC130
Q=5N	H_v^* (GPa)	$19,2 \pm 0,5$	$18,2 \pm 0,7$
	E (GPa)	240 ± 40	254 ± 7
Q=10N	H_v^* (GPa)	$18,8 \pm 0,4$	$16,5 \pm 0,3$
	E (GPa)	254 ± 6	267 ± 6

En un composite de zirconia y nanotubos de carbono en el que se supone porosidad nula se puede aplicar la regla de la mezcla (Mahato et al., 2017):

$$E_C = \sum V_i E_i = V_Z * E_Z + V_{NTC} * E_{NTC} \quad (\text{Ecuación 7.1})$$

donde E_C , E_Z y E_{NTC} son los módulos de elasticidad del material final (composito), de la zirconia y de los nanotubos de carbono, respectivamente; y V_Z y V_{NTC} son las fracciones volumétricas de 8YZ y NTC respectivamente.

La variación en el valor del módulo de elasticidad (E) entre el material 8YZ y el 8YZ-NTC130 que se expresa en la Tabla 7.3 puede ser explicada a partir de la regla de la mezcla (Ecuación 7.1). Si se realiza este cálculo para el composito 8YZ-NTC130 el módulo de elasticidad teórico, utilizando el valor de E_Z de la tabla y un valor teórico para E_{NTC} de 610 GPa (Yu et al., 2000) da como resultado 251 GPa y 265 GPa, para las cargas aplicadas 5 y 10 N respectivamente. Si se observa la Tabla 7.3, se puede ver que estos valores son muy similares a los encontrados experimentalmente.

7.5.8. Resistencia a la flexión

En la Tabla 7.4 se muestran los resultados de la resistencia a la flexión de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 determinado según se describe en la sección 3.3.5. La incertidumbre es considerable e inherente al método de medida. De los datos obtenidos se puede decir que los valores de resistencia a la flexión son similares tanto para 8YZ como para 8YZ-NTC130.

Tabla 7.4. Resistencia a la flexión de los compositos sinterizados por SPS a 1200 y 1300°C.

Material	Módulo de flexión (Mpa)
8YZ	270 ± 50
8YZ-NTC130	260 ± 50

7.5.9. Resistencia al desgaste

A partir del ensayo de desgaste se determinó el coeficiente de fricción, su variación con la distancia de deslizamiento y el desgaste específico, junto con un análisis microestructural de las superficies desgastadas por microscopía electrónica de barrido (MEB). La técnica de desgaste se describe en la sección 3.3.9.

7.5.9.1. Coeficiente de fricción (COF)

La Figura 7.12 muestra la evolución del coeficiente de fricción (COF) con la distancia de deslizamiento para las diferentes condiciones ensayadas.

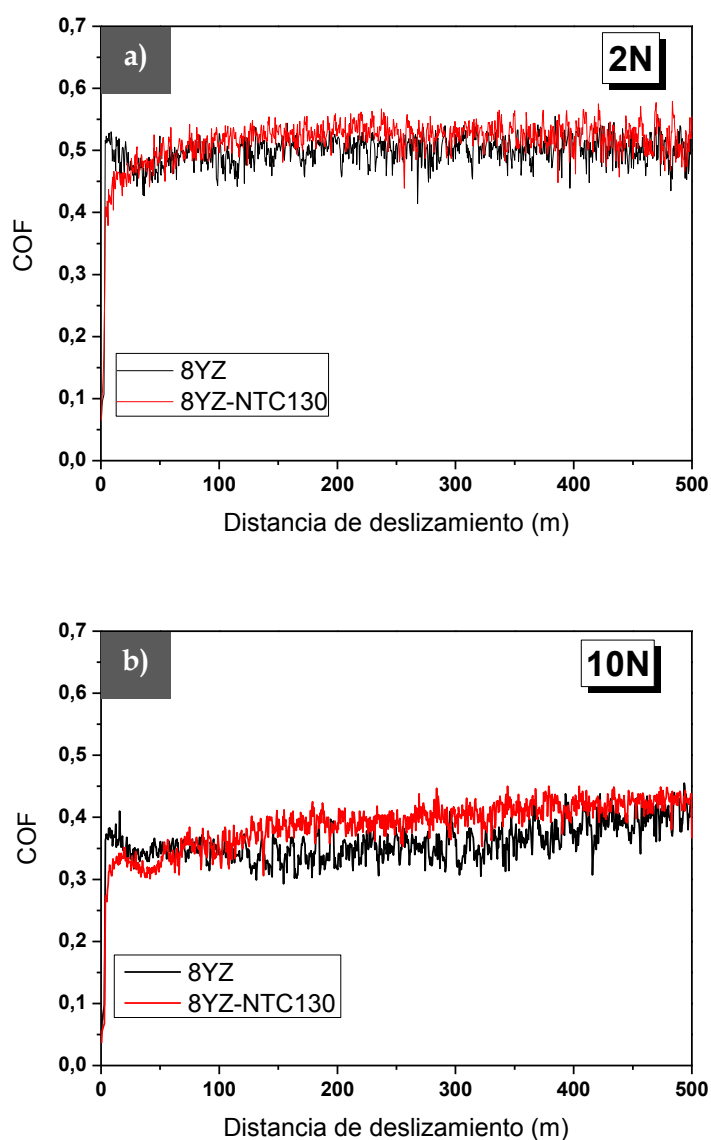


Figura 7.12: Evolución del coeficiente de fricción (COF) versus la distancia de deslizamiento. Ensayos realizados sobre 8YZ y 8YZ-NTC130 con carga de (a) 2 N y (b) 10 N, con bola de ZrO_2 como contraparte.

Para la carga aplicada de 2 N (Figura 7.12 a) el COF alcanzó un valor constante después de un período corto de iniciado el ensayo (~100 m) y similar para ambos

materiales, alrededor de 0,5. Cuando la carga aplicada aumenta a 10 N, el comportamiento de ambos materiales se ve más diferenciado. En el caso del material 8YZ, el COF se incrementó continuamente desde ~0,3 a 0,4. Mientras que el material 8YZ-NTC130 mostró un comportamiento oscilante: primero disminuye un poco el COF y luego aumenta hasta alcanzar casi los 0,4.

Ya sea aplicando 2 N como 10 N, ambos materiales arriban al mismo valor de COF para una misma fuerza aplicada. Este valor está en concordancia con valores de COF para otras cerámicas como ZrO_2 parcialmente estabilizada con Y_2O_3 y/o alúmina en condiciones de ensayo similares (Kasperski et al., 2013b; Kern et al., 2015).

Recientemente Xiang et al. (Xiang et al., 2016) han estudiado el recubrimiento con 8YZ nanoestructurada (40-50 nm) de acero inoxidable 316L y han encontrado un valor de 0,57 para el COF.

7.5.9.2. Desgaste específico (k)

En la Figura 7.13 se muestra el desgaste específico (k) –llamada también tasa de desgaste- determinado a partir de la ecuación 3.12 para las dos condiciones de carga aplicada en los materiales de 8YZ con y sin NTC. Tanto para 8YZ como para 8YZ-NTC130 a mayor carga el desgaste específico es algo mayor, efecto más acentuado en el composito que contiene NTC.

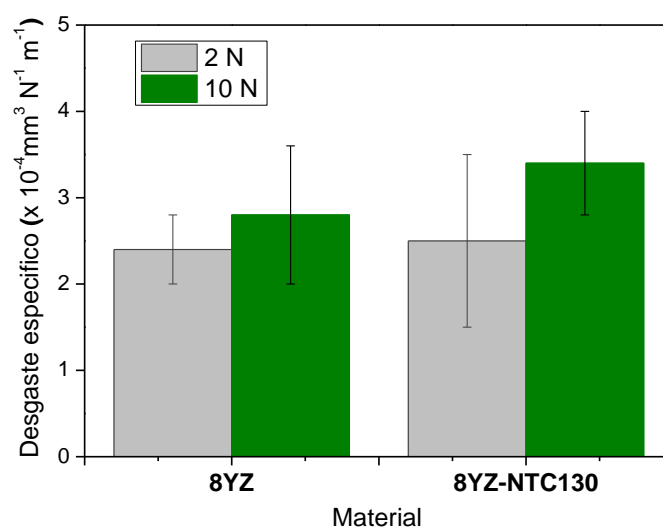


Figura 7.13: Desgaste específico de los materiales estudiados: 8YZ y 8YZ-NTC130 ensayados a 2 y 10 N.

Utilizando una carga de 2 N en el ensayo sobre los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 no se vieron diferencias importantes en el valor de desgaste específico (un 4% mayor en el valor medio de k para 8YZ-NTC130). En cambio en el ensayo realizado a 10 N, el desgaste específico aumenta de $2,8 \times 10^{-4}$ a $3,4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ cuando se pasa de un material constituido sólo por 8YZ, a otro que contiene nanotubos de carbono (8YZ-NTC130).

Al aplicar mayor carga tanto el COF como el desgaste específico aumentan (Figuras 7.12 y 7.13). Cuando dos superficies se ponen en contacto, dependiendo de su rugosidad, tendrán más o menos contacto. Este contacto o área de contacto depende de la fuerza aplicada (Luengo López, 2008). Al aumentar la fuerza de 2 a 10 N el área de contacto es mayor y, por lo tanto se produce un incremento en el desgaste específico como se observa en la Figura 7.13.

Debido a que el desgaste de los materiales de 8YZ no está ampliamente estudiado, no se encontraron valores del desgaste específico para este material en la literatura. Se han reportado valores de desgaste específico en el rango de $0,3\text{-}2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (Kern et al., 2015; Melk et al., 2015a; Suh et al., 2008) en materiales de zirconia tetragonal (3YZ); y de $4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ en materiales de 3YZ que contienen 1%p/p de NTC (Melk et al., 2015a). De modo que el desgaste específico de los materiales de 8YZ es similar a los valores reportados para la 3YZ, mientras que para los materiales de 8YZ-NTC130 el desgaste específico está por encima del valor reportado para 3YZ con NTC.

7.5.9.3. *Análisis microestructural*

Las Figuras 7.14 y 7.15 muestran el aspecto general de las pistas de desgaste después de 500 m en las muestras 8YZ y 8YZ-NTC130 a 2 y 10 N, respectivamente. Las pistas presentan un aspecto regular con bordes bien definidos y arcos de circunferencia simétricos.

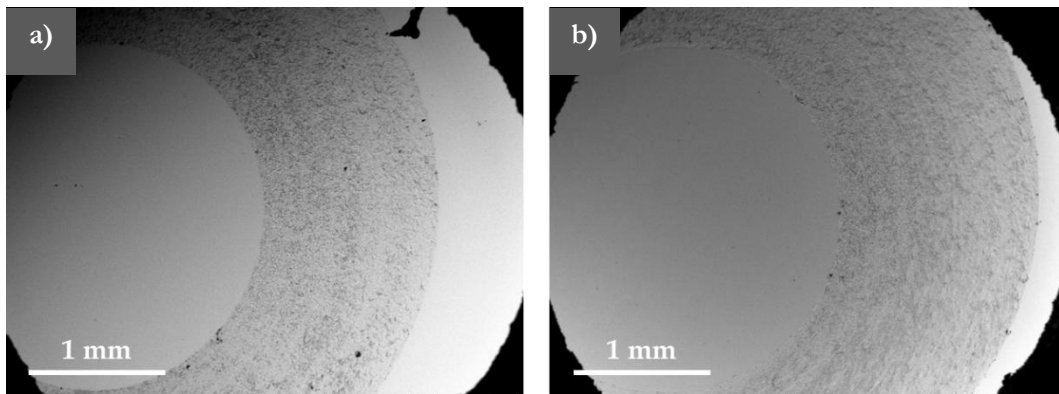


Figura 7.14: Aspecto macroscópico de la pista de desgaste de a) 8YZ y b) 8YZ-NTC130 ensayadas a 2N.

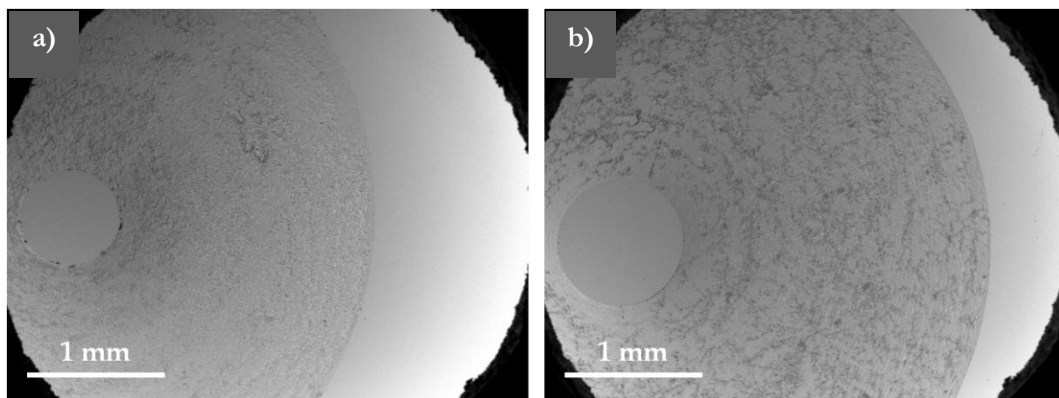


Figura 7.15: Aspecto macroscópico de la pista de desgaste de a) 8YZ y b) 8YZ-NTC130 ensayadas a 10N.

Tanto aplicando 2 o 10 N la profundidad de la huella es mayor para el material 8YZ-NTC130 con respecto al de 8YZ, y esto se ve reflejado en el crecimiento del ancho de la pista.

En la Figura 7.16 a) se muestra la pista de desgaste a baja magnificación de la muestra 8YZ. En la misma observan superficies planas compactadas y algunas partículas sueltas. En el caso del material 8YZ-NTC130 (Figura 7.16 b) las partículas sueltas aparecen en mayor proporción. A mayor aumento (Figura 7.16 c) se ve una zona donde el material se ha fracturado de manera intergranular. Los dos materiales presentan marcas de abrasión (Figuras 7.16 d y e). La Figura 7.16 f) corresponde a una zona del compuesto diferente de la Figura 7.16 d) donde se presentan numerosas partículas sueltas que cubren gran parte del material original.

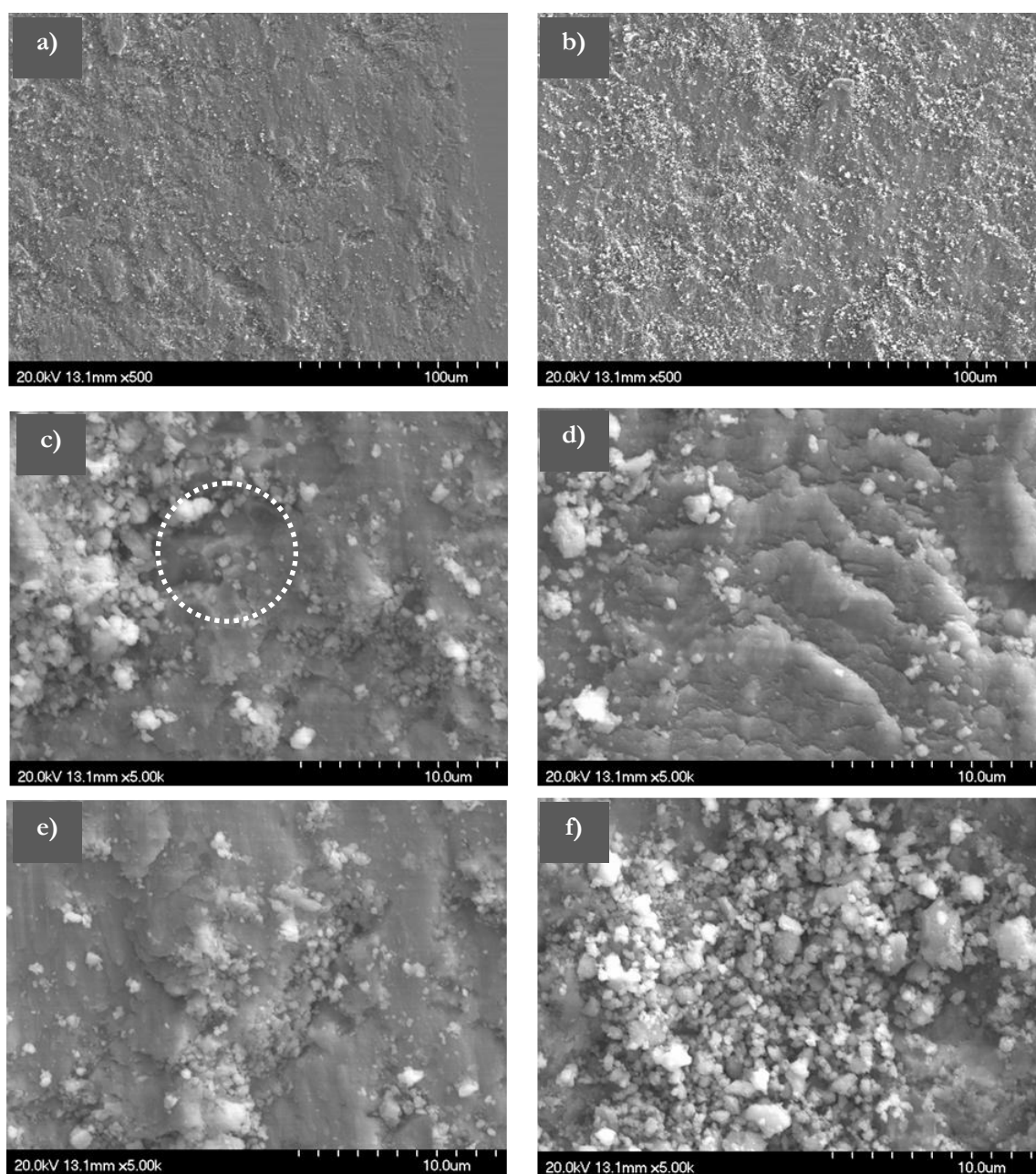


Figura 7.16: Microestructura característica de la pista de desgaste de las muestras a), c) y e) 8YZ; y b), d) y f) 8YZ-NTC130 ensayada a 2N a distintas magnificaciones. En c) está marcado con línea punteada la fractura intergranular de ese material.

La microestructura de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 ensayados a 10 N se presenta en las Figuras 7.17. A baja magnificación ya se puede notar una gran diferencia en el tamaño de las partículas sueltas entre los materiales con y sin

nanotubos de carbono (Figura 7.17 a y b), siendo bastante más grandes en el material 8YZ-NTC130. El material 8YZ presenta algunas zonas planas compactas con partículas dispersas y también se observan áreas donde el material se ha fracturado (Figuras 7.17 c y d). A mayor aumento se observan marcas de abrasión en los dos materiales estudiados.

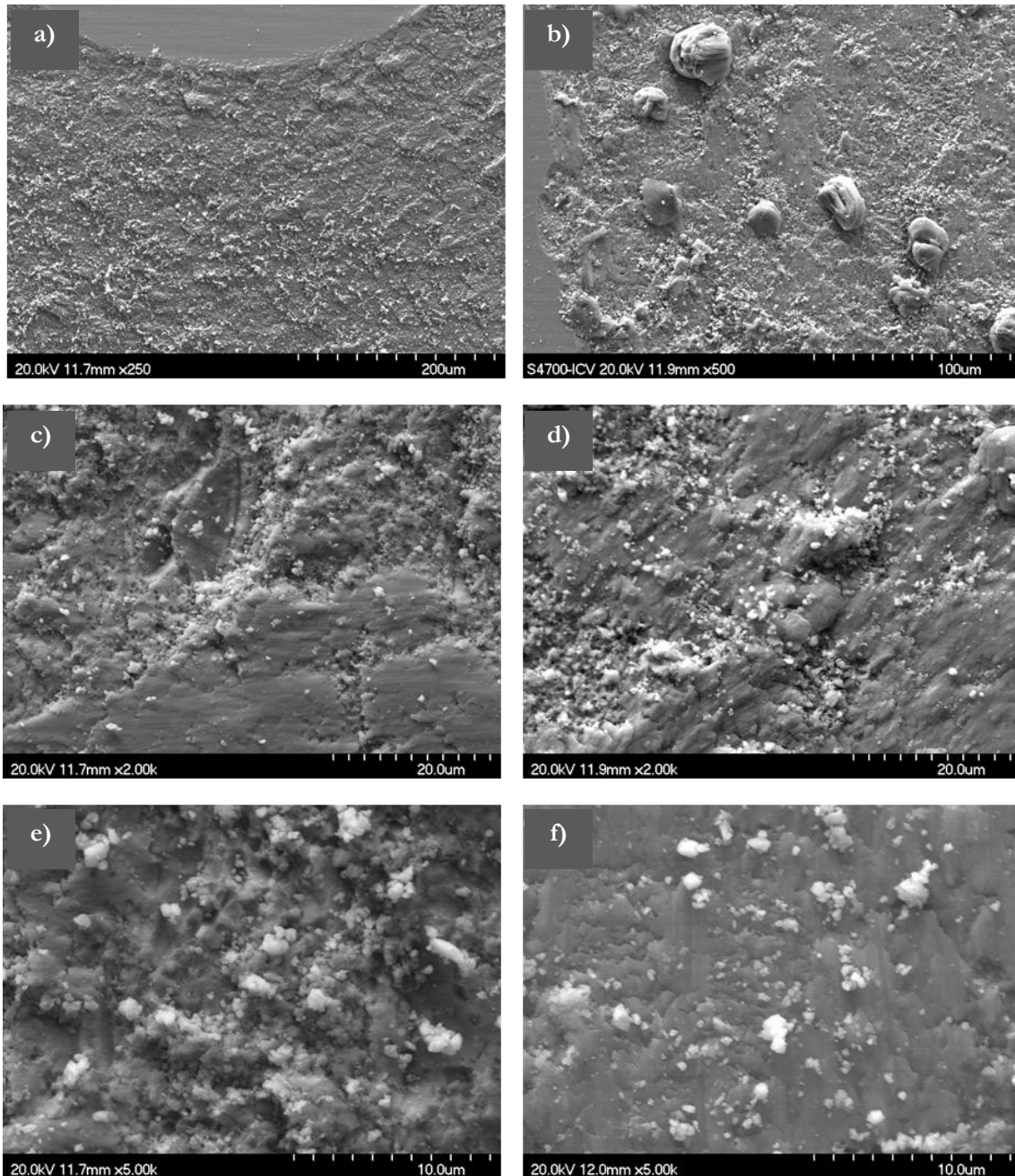


Figura 7.17: Microestructura característica de la pista de desgaste de las muestras a), c) y e) 8YZ; y b), d) y f) 8YZ-NTC130 ensayada a 2N a distintas magnificaciones.

En las Figura 7.18 se muestran las grandes partículas observadas en el material 8YZ-NTC130 a mayor magnificación. Posiblemente, estas partículas sean aglomerados que se han formado durante el proceso de sinterización en SPS y que durante el ensayo de desgaste a 10 N se desprenden de manera completa en forma de aglomerados de gran tamaño. Mediante el análisis de estos aglomerados por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se concluyó que son propios del composito 8YZ-NTC130 y no de la bola de ZrO_2 utilizada en el ensayo (ver Apéndice III).

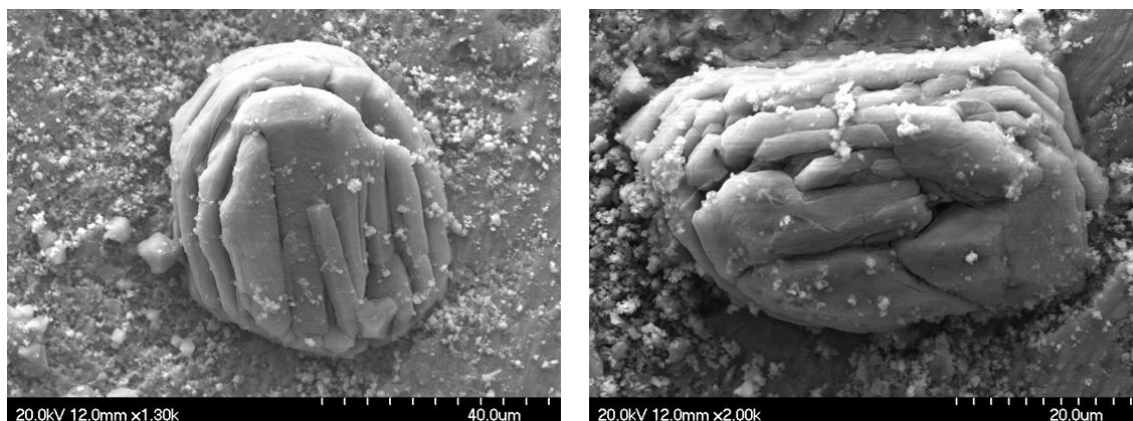


Figura 7.18: Partículas de gran tamaño observadas en el material 8YZ-NTC130.

Las Figuras 7.19 muestran cómo en el área compactada del material ya no es del todo plana, sino que se presenta un relieve diferente debido a estas partículas o aglomerados. Puede observarse que los aglomerados presentes en el material después de ser sometidos al ensayo de desgaste comienzan a desprenderse, como se muestra en la Figura 7.19 b. No obstante no se descarta que estas partículas puedan estar formadas por pequeñas partículas individuales que se juntan luego de desprenderse del material desgastado.

Estas partículas de gran tamaño no se observan en el composito que fue sometido a un ensayo con 2 N de carga. Esto puede ser debido a que la fuerza aplicada no alcanza para desprenderlas del material durante el ensayo de desgaste.

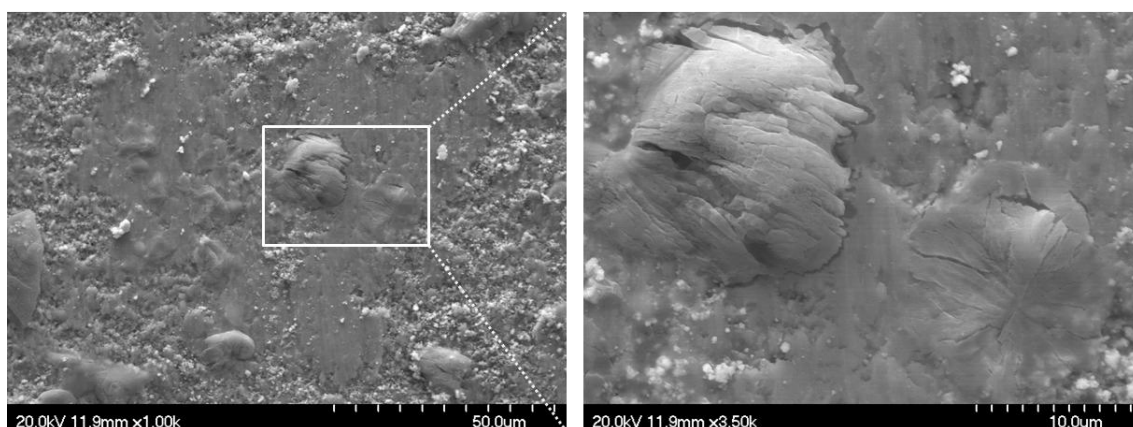


Figura 7.19: Imagen MEB de las partículas de gran tamaño en desprendimiento incipiente del material 8YZ-NTC130.

El ensayo de desgaste se llevó a cabo con el objetivo de evaluar si la incorporación de NTC a la matriz de ZrO_2 generaría la autolubricación del material, disminuyendo la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción. Los resultados indican que los NTC no producen grandes cambios en referencia a los parámetros de desgaste, comportamiento que ya se había visto al analizar la dureza Vickers del material, que también es una propiedad referida a la resistencia del material, en ese caso a la impronta; y en el caso de desgaste, de la resistencia a varios ciclos de contacto con otra superficie.

7.5.10. Resumen de las propiedades obtenidas

En la Tabla 7.5 se muestran y comparan los valores de las propiedades medidas en los materiales conformados por zirconia cúbica (8YZ) y por 8YZ y nanotubos de carbono (8YZ-NTC130).

La densidad y porosidad medida por Arquímedes, el tamaño de grano y la dureza medida por el método de indentación prácticamente no cambian al incorpora NTC a la matriz de 8YZ. Por otra parte el valor de la dureza medida por microindentación se reduce cuando se incorporan NTC al material 8YZ, así como ocurre con los materiales en los que la matriz que contiene 1%p/p de NTC es de 3YZ (Chintapalli et al., 2012; Datye et al., 2010; Melk et al., 2015b) o incluso mayor contenido de NTC (Dusza et al.,

2009; Duszová et al., 2008b; Garmendia et al., 2011; Suárez et al., 2009a; Sun et al., 2005, 2005; Wang et al., 2004; Zhou et al., 2009).

Tabla 7.5: Resumen y comparación entre las propiedades obtenidas del material de ZrO_2 (8YZ) y el compuesto de ZrO_2 y NTC (8YZ-NTC130).

	8YZ	8YZ-NTC130
Densidad relativa (%)	99,8	100
Porosidad (%)	0,03	-
Tamaño de grano (μm)	0,7 - 2,9 (promedio = 1,6)	
Hv (GPa)	$10,4 \pm 0,8$	$10,9 \pm 0,3$
Hv* (GPa)	$18,8 \pm 0,4$	$16,5 \pm 0,3$
E (GPa)	254 ± 6	267 ± 6
Módulo de flexión (MPa)	270 ± 50	260 ± 50
K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	$2,0 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,6$

*Dureza medida por microindentación utilizando el modelo de Oliver y Pharr.

La principal diferencia entre estos dos materiales se ve en la tenacidad a la fractura, que aumenta de 2 a 2,5 MPa.m^{1/2}; sin embargo, si se tiene en cuenta la incertidumbre de la medida, el aumento en la tenacidad a la fractura es discutible. Este comportamiento (aumento en K_{Ic}) también se ha reportado para materiales de 3YZ en los que la K_{Ic} aumenta de 3,6 a 4,6 MPa.m^{1/2} al adicionarse 1%p/p de NTC (Melk et al., 2015a).

Que la incorporación de nanotubos de carbono a la matriz de zirconia cúbica pueda llegar a producir un aumento en la tenacidad a la fractura, indica que el material presenta mayor resistencia a la propagación de grietas, es decir, que una pequeña cantidad (1% p/p) de NTC en el material cerámico podría conducir a un refuerzo del mismo.

7.6. Efecto de la temperatura de tratamiento en las propiedades finales del material: Compositos 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130

En el capítulo 6 se presentaron los resultados del tratamiento sulfonítrico a distintas temperaturas sobre los NTC. En esta sección se analizará el efecto de la temperatura de tratamiento sobre las propiedades finales del composito. Los compositos fueron preparados por heterocoagulación electrostática de los polvos de 8YZ y de los NTC tratados a 50, 90 y 130°C. Se eligieron estas tres temperaturas con el ánimo de abarcar un amplio rango de análisis, tomando una temperatura de tratamiento baja (50°C), una intermedia (90°C) y una más alta (130°C). Como se mencionó anteriormente, la nomenclatura de los compositos que contienen NTC tratados a 50, 90 y 130 °C será 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130, respectivamente.

Los compositos se sinterizaron por SPS a 1200 y 1300 °C. Se evaluaron la densidad y porosidad, la dureza Vickers mediante el método de indentación y la resistencia a la flexión. Al finalizar la sección se muestra imágenes de la superficie de fractura para cada uno de estos materiales.

7.6.1. Caracterización de los compositos 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130

7.6.1.1. Densidad y porosidad

Al igual que 8YZ-NTC130, los compositos 8YZ-NTC50 y 8YZ-NTC90 presentaron densificación completa y porosidad nula. Es decir que el tratamiento sulfonítrico a las temperaturas elegidas no afecta a estas propiedades texturales.

7.6.1.2. Dureza Vickers (H_v)

En la Figura 7.20 se muestran los valores de dureza Vickers obtenidos por el método de indentación. Los tres compositos estudiados presentan una dureza Vickers levemente mayor a la de la 8YZ. El composito 8YZ-NTC90 presentó zonas oscuras en las que la indentación produjo valores de H_v de ~8,7 GPa, lo que conlleva a una barra de error amplia, como se ve en la Figura 7.20.

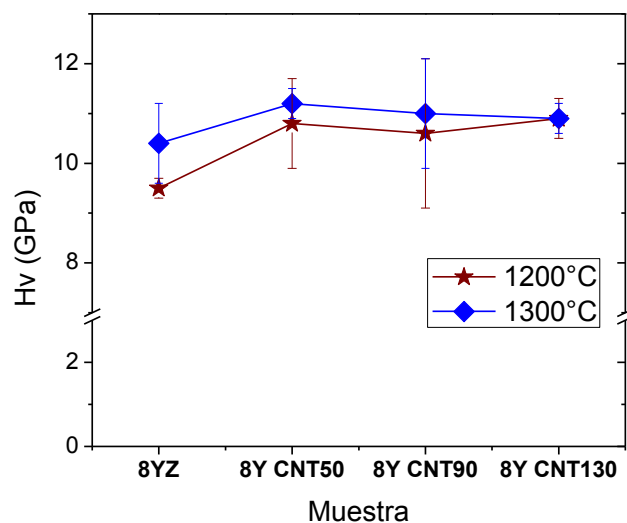


Figura 7.20: Hv de composites 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS a 1200 y 1300 °C.

Con respecto a la temperatura de sinterización de estos composites se observa que al aumentar la temperatura, Hv se incrementa levemente para los materiales 8YZ-NTC50 y 8YZ-NTC90, y se mantiene constante para 8YZ-NTC130 (Tabla 7.6).

Tabla 7.6: Dureza Vickers (Hv) y módulo de flexión de los composites sinterizados por SPS a 1200 y 1300°C.

Temp. de sinterización (°C)	Hv (GPa)		Módulo de flexión (MPa)	
	1200	1300	1200	1300
8YZ	9,5 ± 0,2	10,4 ± 0,8	290 ± 50	270 ± 50
8YZ-NTC50	10,8 ± 0,9	11,2 ± 0,3	290 ± 50	250 ± 20
8YZ-NTC90	10,6 ± 1,5	11 ± 1	300 ± 100	290 ± 40
8YZ-NTC130	10,9 ± 0,4	10,9 ± 0,3	260 ± 40	260 ± 50

7.6.1.3. Resistencia a la flexión

El módulo de flexión de los composites y el material 8YZ se muestra en la Figura 7.21. Si se observa la Tabla 7.6, los valores de resistencia a la flexión en todos los casos

son bastante similares entre sí, encontrándose un mínimo para el composito 8YZ-NTC50 sinterizado a 1300°C. En la sección siguiente se analizará este resultado.

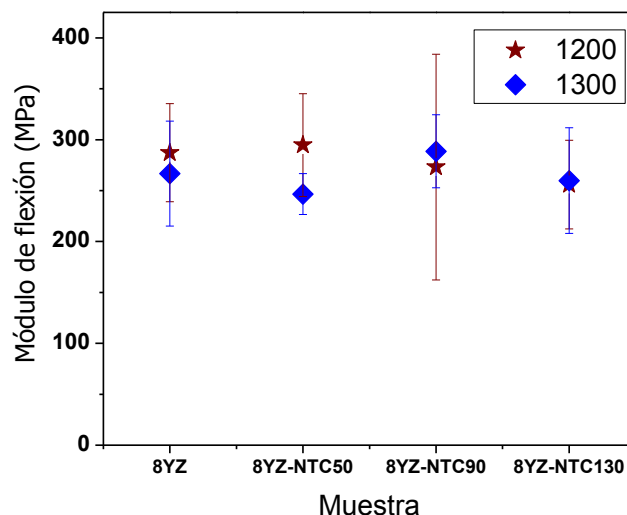


Figura 7.21: Resistencia a la flexión de los materiales de 8YZ, 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130 sinterizados en SPS.

A 1200°C los otros dos compositos presentaron menor módulo de flexión que la 8YZ. En la Tabla 7.6 se observa que la mayor resistencia a la flexión a 1300°C se da para 8YZ-NTC90. El material 8YZ-NTC130 presenta valores de módulo de flexión similares tanto para 1200°C como para 1300°C.

7.6.1.4. Microestructura y tamaño de grano

En la Figura 7.22 se muestran imágenes MEB de la superficie de fractura de los compositos 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130.

En el material 8YZ-NTC50 sinterizado a 1200°C se observa que los NTC están dispersos por toda la matriz (Figura 7.22 a). En cambio, en el mismo composito sinterizado a 1300°C, se observan zonas de preferencia de ubicación de los NTC (Figura 7.22 b).

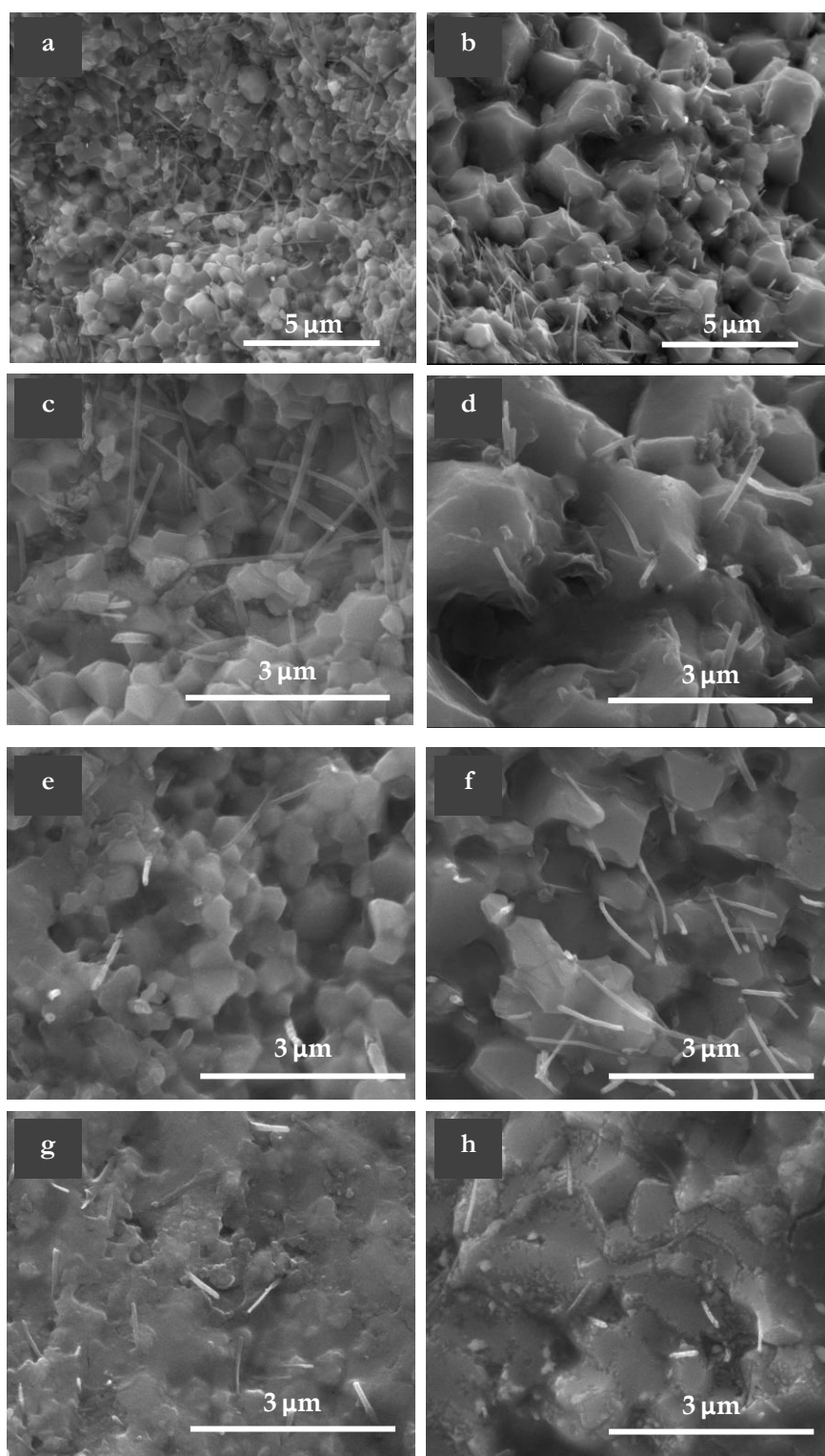


Figura 7.22: Imágenes MEB de la superficie de fractura de a-c) 8YZ-NTC50 a dos magnificaciones distintas, e) 8YZ-NTC90 y g) 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS a 1200°C; y b-d) 8YZ-NTC50 a dos magnificaciones distintas, f) 8YZ-NTC90 y h) 8YZ-NTC130 sinterizados a 1300°C.

Se puede notar cómo el tamaño de grano de 8YZ-NTC50 sinterizado a 1300°C es mayor que en las demás muestras (Figura 7.22 d). Esto podría relacionarse con el módulo de flexión del composito 8YZ-NTC50 a 1300°C, que resultó ser el más bajo entre los materiales estudiados.

En todos los casos, el tamaño de grano en los compositos sinterizados a 1200°C es relativamente menor que en aquellos sinterizados a 1300°C.

7.7. Efecto de la molienda en los polvos de 8YZ y los compositos 8YZ-NTC

Se llevó a cabo la molienda por vía húmeda en un molino planetario de alta velocidad marca Fritsch de los compositos preparados por heterocoagulación, con el propósito de ver cómo afecta al tamaño de partícula y si es que genera un mayor deterioro en los NTC. Los materiales sometidos a este tratamiento mecánico se denominan con una F al final (de Fritsch). Para la comparación se preparó además una mezcla de 8YZ y NTC (éstos sin previo tratamiento ácido) sin heterocoagulación, sólo mediante la molienda en vía húmeda.

7.7.1. Distribución de tamaño de partícula

Se midió la distribución del tamaño de partícula de los polvos sometidos a molienda, los resultados se muestran en la Figura 7.23. A modo de comparación en la Figura 7.23 a) se muestra la distribución de tamaño de partícula para los materiales que no han sido tratados por molienda.

El composito preparado por la mezcla en molino 8YZ-NTCF presenta un máximo en 0,5 μm al igual que 8YZ, pero aparecen partículas de mayor tamaño de hasta 300 μm .

Luego de la molienda el material 8YZ-NTC50 presenta una mayor cantidad de partículas menores a 10 μm , con algunos pocos aglomerados de mayor tamaño.

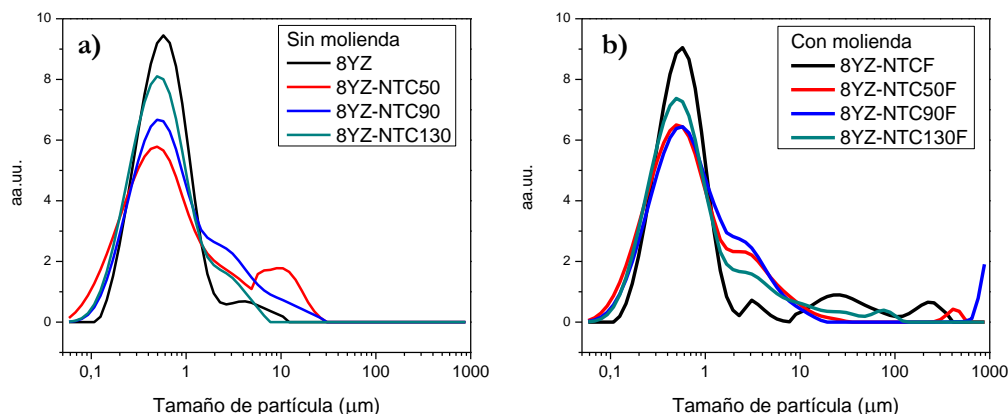


Figura 7.23: Distribución de tamaño de partícula de los polvos de los composites a) preparados por heterocoagulación y b) tratados posteriormente por molienda en húmedo.

El material 8YZ-NTC90 luego de la molienda presenta aglomerados de gran tamaño, cercanos al milímetro.

Puede notarse que en los composites que fueron molidos por vía húmeda tienen una mayor distribución de tamaños que los que no fueron molidos.

En todos los casos se presenta un máximo a un tamaño de partícula alrededor de $0,5 \mu\text{m}$, levemente corrido hacia tamaños menores en 8YZ-NTC50 y 8YZ-NTC130.

7.7.2. Espectroscopia Raman de los polvos heterocoagulados

En la Figura 7.24 se muestra el espectro Raman de los polvos de los composites heterocoagulados luego de la molienda. Así como se vio en el Capítulo 6 para los NTC, en esta figura se aprecian las dos bandas características de los NTC a 1360 y 1580 cm^{-1} , que corresponden a la banda D y la banda G, respectivamente.

A su vez se presenta en la Tabla 7.7 la relación I_D/I_G , parámetro utilizado anteriormente para evaluar el deterioro en la superficie de un material. Se observó que en los materiales formados por NTC sin previo tratamiento ácido y molidos, la relación I_D/I_G es la más baja frente a aquellos composites que fueron previamente heterocoagulados. No obstante, esta relación crece en comparación con la de los NTC sin tratamiento de molienda, y toma un valor cercano al del composite 8YZ-NTC50 sin molienda. Es decir, que tanto por medio de un tratamiento térmico a baja temperatura

(50°C) como mediante un tratamiento de molienda a alta energía la superficie de los NTC se ve deteriorada de manera similar. Si, además del tratamiento térmico a baja temperatura, se realiza un tratamiento de molienda la relación I_D/I_G crecerá, indicando un mayor daño en la superficie, como se puede ver Tabla 7.7, en el que I_D/I_G pasa de 0,25 en el composito 8YZ-NTC50 a 0,48 en 8YZ-NTC50F.

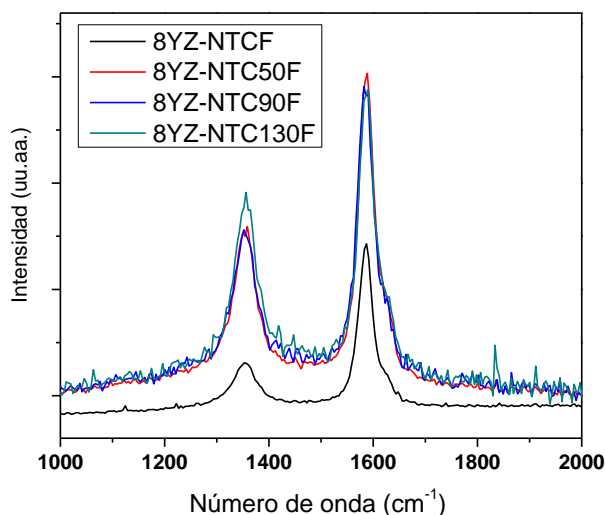


Figura 7.24: Espectros Raman de 8YZ-NTC50F, 8YZ-NTC90F y 8YZ-NTC130F.

Al aumentar la temperatura de tratamiento ácido a 90°C I_D/I_G aumenta, y si se incrementa un poco más, hasta 130°C la temperatura de tratamiento térmico, también aumenta la relación I_D/I_G . Sin embargo en estos últimos dos casos al realizar un posterior tratamiento de molienda la relación I_D/I_G no se ve afectada –o muy poco– sugiriendo que la relación de intensidades I_D/I_G alcanza un límite, en el que no se generan más defectos utilizando la molienda. Un comportamiento parecido fue reportado por Zhou et al. para NTC tratados con la misma mezcla ácida con tiempos de permanencia de 0,017 a 9 horas. Zhou encontró que a partir de cierto tiempo de permanencia la relación de intensidades I_D/I_G se mantiene relativamente constante (Zhou et al., 2014).

Tabla 7.7: Relación I_D/I_G de los polvos 8YZ-NTC50, 8YZ-NTC90 y 8YZ-NTC130 antes y después de la molienda en húmedo.

Composito	I_D/I_G	
	Sin molienda	Con molienda
8YZ-NTC	0,1 ⁵	0,25
8YZ-NTC50	0,28	0,45
8YZ-NTC90	0,41	0,48
8YZ-NTC130	0,62	0,61

7.8. Conclusiones parciales

Se procesaron compositos de 8YZ con un contenido de 1% p/p de NTC mediante heterocoagulación electrostática. Los NTC fueron tratados previamente con una mezcla de ácidos a diferentes temperaturas. La heterocoagulación resultó ser un método efectivo en cuanto al anclaje de NTC en la matriz de 8YZ.

Mediante TEM se observó que las partículas de zirconia se ubican en las zonas defectuosas de los tubos.

Los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS a 1300°C presentaron una densificación completa. El tamaño de grano alcanzado por estos dos materiales fue similar, de alrededor de 1,6 μm .

Dentro de la matriz de 8YZ los NTC se disponen en el borde de grano del material, aunque algunos se presentan atravesando estos granos.

La dureza Vickers de los materiales 8YZ-NTC130 es similar a la de 8YZ. Por otra parte la dureza calculada por el modelo de Oliver y Pharr disminuye al introducir NTC a la matriz de 8YZ y el módulo de elasticidad aumenta en el composito 8YZ-NTC130. Es decir el composito que contiene NTC es levemente más rígido que la 8YZ monolítica, pero presenta menor resistencia a la impronta. Es interesante destacar que el valor medio de la tenacidad a la fractura se ve incrementada de 2 a 2,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

⁵ Para analizar el valor de I_D/I_G de 8YZ-NTC sin molienda se tomó de referencia el de los a-NTC provisto en el Capítulo 6.

(alrededor de un 20%) en el material 8YZ-NTC130. No obstante, la incertidumbre en la medida es del orden del aumento, por lo que no se puede asegurar un incremento neto.

En conclusión, la adición de una pequeña cantidad (1% p/p) de NTC en el material cerámico de 8YZ genera una disminución en la dureza del compuesto, pero por otro lado, el material compuesto es más resistente a la propagación de grietas, y esto se debe al fuerte contacto entre la matriz 8YZ y los NTC conseguido por la heterocoagulación.

Se evaluó el comportamiento tribológico de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130. Se encontraron valores del coeficiente de fricción (COF) de 0,4 - 0,5 para los dos materiales, y estos son similares a los reportados en bibliografía para otras cerámicas. Con respecto al desgaste específico, el material 8YZ-NTC130 presentó una mayor tasa de desgaste que la de 8YZ. El mayor desgaste de 8YZ-NTC130 también se pudo constatar en la huella de desgaste que para este material es más ancha que para 8YZ.

La adición de NTC a una matriz cerámica de 8YZ no genera la autolubricación del compuesto, y eso se ve reflejado en que el COF de 8YZ-NTC130 no varía con respecto al de 8YZ, y en que el desgaste específico es levemente mayor al de 8YZ. El comportamiento de este material frente a la resistencia al desgaste es similar al comportamiento observado en la dureza Vickers: en los dos casos queda en evidencia que el compuesto con NTC ofrece menor resistencia tanto a la ingreso de la impronta Vickers, como a la extracción de material debido al movimiento relativo de una superficie respecto a otra en contacto.

Se sinterizaron composites que contienen NTC tratados a 50, 90 y 130°C. La dureza Vickers de los tres composites fue similar y se encontraron algunas diferencias en el tamaño de grano y la resistencia a la flexión del material 8YZ-NTC50 sinterizado en SPS a 1300°C, en el cual se vieron zonas con gran contenido de NTC, y otras zonas con poca cantidad de estos, indicando que la distribución de los mismos en el material no es adecuada. Este material presentó el mayor tamaño de grano de entre los composites analizados, lo cual se puede relacionar con que este material haya presentado el valor del módulo de flexión más bajo.

Por último, se encontró que se puede generar defectos en la superficie de los NTC tanto utilizando un tratamiento térmico, como un tratamiento de molienda a alta energía.

Capítulo 8

Conclusiones finales

En este trabajo de tesis se planteó el desarrollo composites de $\text{ZrO}_2 + 1\%$ en peso de NTC con el objetivo de determinar si los NTC actúan reforzando el material de ZrO_2 .

Para ello se realizó un estudio de la ZrO_2 en sus tres estructuras cristalinas (monoclínica, tetragonal y cúbica) y de los NTC. El tamaño de partícula de los tres polvos de partida de ZrO_2 fue de ~ 100 nm; los NTC utilizados presentaron un diámetro promedio de 60 nm y una longitud de 10 μm .

Se sinterizaron de manera convencional (SC) materiales de ZrO_2 con distinto contenido de óxido de ytrio (Y_2O_3) (0, 3 y 8 %), las mismas se denominaron m- ZrO_2 , 3YZ y 8YZ, respectivamente. A diferencia de la m- ZrO_2 , los materiales 3YZ y 8YZ alcanzaron densidades relativas de 99 y 98% respectivamente. Se encontró que en el material de 8YZ el crecimiento de grano es considerablemente mayor que en el material 3YZ, alcanzando valores de hasta 4,5 μm , lo que repercute en las propiedades mecánicas Hv y K_{Ic} . La K_{Ic} de los materiales 3YZ es notablemente mayor (alrededor de 4,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) que la de los materiales 8YZ (1,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) y la Hv, resultó de 12,4 y 10,8 GPa para 3YZ y 8YZ, respectivamente.

Considerando las desventajas de las propiedades del material 8YZ frente al material 3YZ se plantearon dos estrategias distintas de sinterizado. La primera técnica de sinterización alternativa propuesta fue el sinterizado en dos pasos (SDP). Se emplearon cinco programas de sinterización con distintas T1 (temperatura más alta de

la primera etapa) y T2 (temperatura de permanencia). La otra estrategia propuesta fue la sinterización por *spark plasma sintering* (SPS). Por SDP se lograron materiales con densidades relativas del 95%, a diferencia de SC y SPS, en las que se alcanzó el 98 y el 99% de la densidad teórica. En cuanto a la dureza Vickers, no se encontraron mejoras con el empleo de SDP y SPS. Mediante las tres sinterizaciones se lograron materiales de 8YZ con una dureza Vickers de aproximadamente 10,5 GPa. Este valor, que por SC se alcanzó a temperaturas mayores a 1400°C, por SDP se consiguió llevando el sistema a 1400°C y enfriándolo rápidamente a 1300°C, temperatura a la que permanece 20 hs. Por SPS se logra esta Hv a 1300°C en tiempos muy cortos. Si a la hora de determinar cuál de estas tres técnicas de sinterización resulta más conveniente, se tomara solamente como variable a optimizar la temperatura, entonces sería sencillo establecer que la técnica SPS es la óptima, con la SDP en segundo lugar. Sin embargo es necesario notar que tanto el equipamiento de alta tecnología y el costo del SPS, como el prolongado tiempo de permanencia empleado en la SDP, hacen que estas técnicas sean menos amenas para llevarlas a la práctica. Así, se establece que la SC es una técnica sencilla en cuanto a equipamiento y programación, con mucho potencial en el conformado de materiales de 8YZ.

Se estudió el sinterizado de 8YZ analizando el comportamiento de la contracción del material. A partir de la curva maestra de sinterización (CMS) se obtuvo un valor de energía de activación del proceso de sinterización de $Q=400$ kJ/mol. Este valor es menor a los valores reportados para materiales de 3YZ.

Alternativamente a las estrategias de sinterización, existe la posibilidad de recurrir al refuerzo mediante la incorporación de fibras a la matriz cerámica. En este trabajo, las fibras empleadas fueron los nanotubos de carbono multicapa. Las propiedades observadas de la 8YZ, sumado a que la escasa bibliografía encontrada sobre el estudio de composites con NTC en los que la matriz sea de 8YZ, fueron el puntapié para la elección de este material como matriz de compuestos que contengan NTC.

La conformación del composite 8YZ-NTC se realizó mediante el método de heterocoagulación, que requiere de manera rigurosa que las suspensiones estén bien dispersas y que exista una diferencia apreciable entre las cargas superficiales de la suspensión de zirconia y de los NTC. Mediante potencial zeta se vio que las cargas superficiales de los a-NTC y del polvo 8YZ en un amplio rango de pH es muy similar,

por lo que en todo el rango de pH no se observa la diferencia de cargas requerida en el proceso de heterocoagulación. Por tanto se, realizó la funcionalización de los NTC.

Se realizó el tratamiento sulfonítrico de nanotubos de carbono multicapa (NTC) a diferentes temperaturas (90, 110, 130 y 150°C). Se encontró que después del tratamiento ácido los NTC presentan mayor cantidad de defectos y, en función de la temperatura de tratamiento, se encontraron distintos tipos de defectos superficiales: tipo ranura o circunferencial, puntas de los tubos abiertas, desprendimiento de paredes externas del tubo, NTC de menor longitud. Este tratamiento genera grupos funcionales sobre la superficie de los nanotubos que varían aleatoriamente con la temperatura de tratamiento. El aumento de especies oxidadas característico de los NTC funcionalizados producen una mejora en la dispersión de los NTC en solución acuosa, y genera cargas superficiales negativas en todo el rango, posibilitando la heterocoagulación de los compositos 8YZ-NTC.

Se logró procesar compositos de 8YZ con un contenido de 1% p/p de NTC mediante heterocoagulación electrostática con una buena dispersión de los NTC. La heterocoagulación resultó ser un método efectivo en cuanto al anclaje de NTC en la matriz de 8YZ dado que se producen enlaces fuertes entre los NTC y la matriz de 8YZ.

Se sinterizaron materiales de 8YZ y 8YZ-NTC130 por SPS a 1300°C. Éstos presentaron densificación completa. Tanto el tamaño de grano como la dureza Vickers no se vieron afectadas por la incorporación de NTC a la matriz de 8YZ; aunque se encontró mediante el modelo de Oliver y Pharr que el composito 8YZ-NTC130 es levemente más rígido que la 8YZ, pero presenta menor resistencia a la impronta. Sorprendentemente, la tenacidad a la fractura en el compositos con NTC produjo un aumento de $\sim 20\%$). Este resultado indicó que la incorporación de una pequeña cantidad (1% p/p) de NTC al material cerámico 8YZ genera mayor resistencia a la propagación de grietas, lo que se podría traducir como un refuerzo del material.

La adición de NTC a una matriz cerámica de 8YZ no genera la autolubricación del composito, y eso se ve reflejado en que el COF de 8YZ-NTC130 no varía con respecto al de 8YZ, y en que el desgaste específico es levemente mayor al de 8YZ.

Se sinterizaron compositos que contienen NTC tratados a 50, 90 y 130°C. La dureza Vickers de los tres compositos fue similar y se encontraron algunas diferencias en el tamaño de grano y la resistencia a la flexión. En el material 8YZ-NTC50 sinterizado en

SPS a 1300°C se vieron zonas con gran contenido de NTC, y otras zonas con poca cantidad de estos, indicando que la distribución de los mismos en el material no es adecuada. Este material presentó el mayor tamaño de grano de entre los composites analizados, lo cual se puede relacionar con que este material haya presentado el valor del módulo de flexión más bajo.

Por último, se encontró que se puede generar defectos en la superficie de los NTC tanto utilizando un tratamiento térmico, como un tratamiento de molienda a alta energía.

Referencias

- Ahmadpoor, F., Zebarjad, S.M., and Janghorban, K. (2013). Decoration of multi-walled carbon nanotubes with silver nanoparticles and investigation on its colloid stability. *Mater. Chem. Phys.* 139, 113–117.
- Ali, K., and Mahmoud, W.E. (2013). Development of functionalized single walled carbon nanotubes based triacylglycerol acylhydrolases. *Synth. Met.* 175, 52–55.
- An, J.-W., You, D.-H., and Lim, D.-S. (2003). Tribological properties of hot-pressed alumina–CNT composites. *Wear* 255, 677–681.
- Arias-Maya, L.S. (2014). Free and constrained sintering of 3-mol % yttria stabilised zirconia. *DYNA* 81, 158–167.
- Ayala, J., Pedro Sancho, J., A. Llavona, M., and Verdeja, L. (1990). Obtención de ZrO₂ por descomposición del silicato de zirconio con carbonato sódico. *Boletín Soc. Española Ceram. Vidr.* 29, 339.
- Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., and Lau, C.N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* 8, 902–907.
- Barinov, A., Malcioğlu, O.B., Fabris, S., Sun, T., Gregoratti, L., Dalmiglio, M., and Kiskinova, M. (2009). Initial stages of oxidation on graphitic surfaces: Photoemission study and density functional theory calculations. *J. Phys. Chem. C* 113, 9009–9013.
- Behler, K., Osswald, S., Ye, H., Dimovski, S., and Gogotsi, Y. (2006). Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes. *J. Nanoparticle Res.* 8, 615–625.
- Biniak, S, Pakula, M., Swiatkowski, A., and Walczyk, M. (2008). Studies on chemical properties of activated carbon surface. In *Carbon Materials : Theory and Practice*, (Trivandrum, India: Research Signpost), p. 51.
- Binner, J., and Vaidhyanathan, B. (2008). Processing of bulk nanostructured ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1329–1339.
- Blake, P., Brimicombe, P.D., Nair, R.R., Booth, T.J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L.A., Morozov, S.V., Gleeson, H.F., Hill, E.W., et al. (2008). Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett.* 8, 1704–1708.
- Bocanegra-Bernal, M.H., Dominguez-Rios, C., Echeberria, J., Reyes-Rojas, A., Garcia-Reyes, A., and Aguilar-Elguezabal, A. (2016). Spark plasma sintering of multi-

single/double- and single-walled carbon nanotube-reinforced alumina composites: Is it justifiable the effort to reinforce them? *Ceram. Int.* 42, 2054–2062.

Bodišová, K., Šajgalík, P., Galusek, D., and Švančárek, P. (2007). Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size. *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 330–332.

Boncel, S., Pattinson, S.W., Geiser, V., Shaffer, M.S.P., and Koziol, K.K.K. (2014). En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays. *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 219–233.

Booth, R.F.N. (2017). Procesamiento y caracterización de materiales cerámicos refractarios del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO-SiO}_2$. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

Bruni, Y.L. (2013). Compositos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

Bunakov, N.A., Kozlov, D.V., Golovanov, V.N., Klimov, E.S., Grebchuk, E.E., Efimov, M.S., and Kostishko, B.B. (2016). Fabrication of multi-walled carbon nanotubes-aluminum matrix composite by powder metallurgy technique. *Results Phys.* 6, 231–232.

Bunsell, A.R., and Renard, J. (2005). *Fundamentals of fibre reinforced composite materials* (Bristol: Institute of Physics Publishing).

Campo, M., Rams, J., and Ureña, A. (2005). Determinación mediante nanoindentación de las propiedades mecánicas de la interfaz en materiales compuestos de aluminio reforzados con partículas de SiC recubiertas de sílice. *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.* 44, 270–277.

Carter, C.B., and Norton, M.G. (2007). *Ceramic materials: Science and Engineering* (New York: Springer).

Caruso, R., Mamana, N., and Benavidez, E. (2010). Densification kinetics of ZrO_2 -based ceramics using a master sintering curve. *J. Alloys Compd.* 495, 570–573.

Cha, S.I., Kim, K.T., Lee, K.H., Mo, C.B., and Hong, S.H. (2005). Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process. *Scr. Mater.* 53, 793–797.

Chaim, R. (2008). Activation energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 486, 439–446.

Chen, I.-W. (1993). Mobility control of ceramic grain boundaries and interfaces. *Mater. Sci. Eng. A* 166, 51–58.

Chen, I.-W., and Wang, X.-H. (2000). Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature* 404, 168–171.

- Chen, R.J., Zhang, Y., Wang, D., and Dai, H. (2001). Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization [11]. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 3838–3839.
- Chevalier, J., Gremillard, L., and Deville, S. (2007). Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. *Annu. Rev. Mater. Res.* 37, 1–32.
- Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A.V., and Clarke, D.R. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 1901–1920.
- Chintapalli, R.K., Marro, F.G., Milsom, B., Reece, M., and Anglada, M. (2012). Processing and characterization of high-density zirconia-carbon nanotube composites. *Mater. Sci. Eng. A* 549, 50–59.
- Cho, J., Boccaccini, A.R., and Shaffer, M.S.P. (2009). Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *J. Mater. Sci.* 44, 1934–1951.
- Cho, J., Inam, F., Reece, M.J., Chlup, Z., Dlouhy, I., Shaffer, M.S.P., and Boccaccini, A.R. (2011). Carbon nanotubes: Do they toughen brittle matrices? *J. Mater. Sci.* 46, 4770–4779.
- Cho, S.-A., De, A., Arenas, F.J., Ochoa, J., and Ochoa, J.L. (1999). Porosity; microhardness correlation of sintered (Al_{1-y}Cry)₂O₃ solid solutions. *J. Alloys Compd.* 288, 211–216.
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., and Kang, Y.S. (2010). Synthesis of graphene and its applications: A review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35, 52–71.
- Codorniu Pujals, D. (2013). La banda D de Raman del grafeno irradiado: Origen de la dependencia no monótona de su intensidad con la concentración de defectos. *Nucleus* 10–13.
- Cottom, B.A., and Mayo, M.J. (1996). Fracture toughness of nanocrystalline ZrO₂-3mol% y₂o₃ determined by vickers indentation. *Scr. Mater.* 34, 809–814.
- Curtin, W.A., and Sheldon, B.W. (2004). CNT-reinforced ceramics and metals. *Mater. Today* 7, 44–49.
- Dahl, P., Kaus, I., Zhao, Z., Johnsson, M., Nygren, M., Wiik, K., Grande, T., and Einarsrud, M.-A. (2007). Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques. *Ceram. Int.* 33, 1603–1610.
- Dal Bó, M., Bó, M.D., Boschi, A.O., and Hotza, D. (2013). Cinética de sinterización y transporte de masa en engobes cerámicos. *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.* 52, 237–241.
- Daoush, W.M., and Hong, S.H. (2013). Synthesis of multi-walled carbon nanotube/silver nanocomposite powders by chemical reduction in aqueous solution. *J. Exp. Nanosci.* 8, 578–587.

- Datye, A., Wu, K.-H., Gomes, G., Monroy, V., Lin, H.-T., Vleugels, J., and Vanmeensel, K. (2010). Synthesis, microstructure and mechanical properties of Yttria Stabilized Zirconia (3YTZP) – Multi-Walled Nanotube (MWNTs) nanocomposite by direct in-situ growth of MWNTs on Zirconia particles. *Compos. Sci. Technol.* 70, 2086–2092.
- Dusza, J., Blugan, G., Morgiel, J., Kuebler, J., Inam, F., Peijs, T., Reece, M.J., and Puchy, V. (2009). Hot pressed and spark plasma sintered zirconia/carbon nanofiber composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 3177–3184.
- Duszová, A., Dusza, J., Tomášek, K., Morgiel, J., Blugan, G., and Kuebler, J. (2008a). Zirconia/carbon nanofiber composite. *Scr. Mater.* 58, 520–523.
- Duszová, A., Dusza, J., Tomášek, K., Blugan, G., and Kuebler, J. (2008b). Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1023–1027.
- Duwez, P., Odell, F., and Brown, F.H. (1952). Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia. *J. Am. Ceram. Soc.* 35, 107–113.
- Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y., and Joo, S. (2014). Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res. Lett.* 9, 393.
- Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M., Hiura, H., and Tanigaki, K. (1994). Purification of nanotubes. *Nature* 367, 519.
- Eichler, J., Eisele, U., and Rödel, J. (2004). Mechanical properties of monoclinic zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 1401–1403.
- Elssner, G., Helmut, H., Gonde, K., and Wellner, Peter (1999). *Ceramics and ceramic composites: materialographic preparation* (Amsterdam ; New York: Elsevier Science B.V).
- Estili, M., and Kawasaki, A. (2008). An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions. *Scr. Mater.* 58, 906–909.
- Estili, M., and Kawasaki, A. (2010). Engineering strong intergraphene shear resistance in multi-walled carbon nanotubes and dramatic tensile improvements. *Adv. Mater.* 22, 607–610.
- Estili, M., and Sakka, Y. (2014). Recent advances in understanding the reinforcing ability and mechanism of carbon nanotubes in ceramic matrix composites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15, 064902.
- Estili, M., Kawasaki, A., Sakamoto, H., Mekuchi, Y., Kuno, M., and Tsukada, T. (2008). The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in α -alumina ceramics for structural reinforcement. *Acta Mater.* 56, 4070–4079.

- Estili, M., Takagi, K., and Kawasaki, A. (2010a). Advanced nanostructure-controlled functionally graded materials employing carbon nanotubes. *Mater. Sci. Forum* 631–632, 225–230.
- Estili, M., Kwon, H., Kawasaki, A., Cho, S., Takagi, K., Kikuchi, K., and Kawai, M. (2010b). Multiwalled carbon nanotube-reinforced ceramic matrix composites as a promising structural material. *J. Nucl. Mater.* 398, 244–245.
- Estili, M., Kawasaki, A., Pittini-Yamada, Y., Utke, I., and Michler, J. (2011). In situ characterization of tensile-bending load bearing ability of multi-walled carbon nanotubes in alumina-based nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 21, 4272–4278.
- Estili, M., Kawasaki, A., and Sakka, Y. (2012). Highly Concentrated 3D Macrostructure of Individual Carbon Nanotubes in a Ceramic Environment. *Adv. Mater.* 24, 4322–4326.
- Estili, M., Sakka, Y., and Kawasaki, A. (2013a). Unprecedented simultaneous enhancement in strain tolerance, toughness and strength of Al₂O₃ ceramic by multiwall-type failure of a high loading of carbon nanotubes. *Nanotechnology* 24, 155702 (9pp).
- Estili, M., Sakka, Y., Wu, W.-W., Nishimura, T., Yoshida, H., and Kawasaki, A. (2013b). Perfect High-Temperature Plasticity Realized in Multiwalled Carbon Nanotube-Concentrated α -Al₂O₃ Hybrid. *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 1904–1908.
- Fan, J.-P., Zhuang, D.-M., Zhao, D.-Q., Zhang, G., Wu, M.-S., Wei, F., and Fan, Z.-J. (2006). Toughening and reinforcing alumina matrix composite with single-wall carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 89, 121910.
- Fan, Y., Wang, L., Li, J., Li, J., Sun, S., Chen, F., Chen, L., and Jiang, W. (2010). Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al₂O₃ composites. *Carbon* 48, 1743–1749.
- Ferrari, A.C., and Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 61, 14095–14107.
- Fraczek-Szczypta, A., Dlugon, E., Weselucha-Birczynska, A., Nocun, M., and Blazewicz, M. (2013). Multi walled carbon nanotubes deposited on metal substrate using EPD technique. A spectroscopic study. *J. Mol. Struct.* 1040, 238–245.
- Frueh, T., Ozer, I.O., Poterala, S.F., Lee, H., Kupp, E.R., Compson, C., Atria, J., and Messing, G.L. (2018). A critique of master sintering curve analysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 1030–1037.
- Gamba, M. (2017). Montmorillonitas modificadas para la retención de pesticidas poscosecha (imazalil y tiabendazol). Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

- Gan, L.H., and Kuo, C.H. (2001). Carbon nanotube reinforced ceramics. *J. Mater. Chem.* 11, 1722–1725.
- Garmendia, N., Grandjean, S., Chevalier, J., Diaz, L.A., Torrecillas, R., and Obieta, I. (2011). Zirconia–multiwall carbon nanotubes dense nano-composites with an unusual balance between crack and ageing resistance. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 1009–1014.
- Garvie, R.C. (1965). The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *J. Phys. Chem.* 69, 1238–1243.
- Garvie, R.C. (1978). Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *J. Phys. Chem.* 82, 218–224.
- Geim, A.K., and Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.* 6, 183–191.
- Gómez, S., Rendtorff, N.M., Aglietti, E.F., Sakka, Y., and Suárez, G. (2016a). Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment. *Appl. Surf. Sci.* 379, 264–269.
- Gómez, S., Suárez, G., Rendtorff, N.M., and Aglietti, E.F. (2016b). Relation between mechanical and textural properties of dense materials of tetragonal and cubic zirconia. *Sci. Sinter.* 48, 119–130.
- Grasso, S., Yoshida, H., Porwal, H., Sakka, Y., and Reece, M. (2013a). Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS. *Ceram. Int.* 39, 3243–3248.
- Grasso, S., Poetschke, J., Richter, V., Maizza, G., Sakka, Y., and Reece, M.J. (2013b). Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Pure Nano WC Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 1702–1705.
- Guo, S., Sivakumar, R., Kitazawa, H., and Kagawa, Y. (2007). Electrical properties of silica-based nanocomposites with multiwall carbon nanotubes. *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 1667–1670.
- Haines, J., Léger, J.M., Hull, S., Petit, J.P., Pereira, A.S., Perottoni, C.A., and da Jornada, J.A.H. (1997). Characterization of the Cotunnite-Type Phases of Zirconia and Hafnia by Neutron Diffraction and Raman Spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 1910–1914.
- Hamada, N., Sawada, S., and Oshiyama, A. (1992). New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579–1581.
- Hamon, M.A., Hu, H., Bhowmik, P., Niyogi, S., Zhao, B., Itkis, M.E., and Haddon, R.C. (2001). End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 347, 8–12.

- Hamon, M.A., Hui, H., Bhowmik, P., Itkis, H.M.E., and Haddon, R.C. (2002). Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 74, 333–338.
- Han, M., Tang, X., Yin, H., and Peng, S. (2007). Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. *J. Power Sources* 165, 757–763.
- Hansen, J.D., Rusin, R.P., Teng, M.-H., and Johnson, D.L. (1992). Combined-Stage Sintering Model. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 1129–1135.
- Harris, P.J.F. (1999). Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century (Cambridge, UK: New York : Cambridge University Press).
- He, T., Li, J., Wang, L., Zhu, J., and Jiang, W. (2009). Preparation and consolidation of alumina/graphene composite powders. *Mater. Trans.* 50, 749–751.
- He, X., Zhang, F., Wang, R., and Liu, W. (2007). Preparation of a carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement by grafting multi-walled carbon nanotubes onto the fibers. *Carbon* 45, 2559–2563.
- Herzog, B., Bokern, D., Braun, T., Schlögl, R., and Troyer, C. (1994). On the Oxidation of Graphite: An In-Situ XRD-Study. *Mater. Sci. Forum* 166–169, 517–522.
- Huang, Y.-L., Yuen, S.-M., Ma, C.-C.M., Chuang, C.-Y., Yu, K.-C., Teng, C.-C., Tien, H.-W., Chiu, Y.-C., Wu, S.-Y., Liao, S.-H., et al. (2009). Morphological, electrical, electromagnetic interference (EMI) shielding, and tribological properties of functionalized multi-walled carbon nanotube/poly methyl methacrylate (PMMA) composites. *Compos. Sci. Technol.* 69, 1991–1996.
- Hungría, T., Galy, J., and Castro, A. (2009). Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuration of piezo-ferroelectric materials. *Adv. Eng. Mater.* 11, 615–631.
- Hunter, R.J. (1981). Chapter 4 - Measurement of Electrokinetic Parameters. In *Zeta Potential in Colloid Science*, (Academic Press), pp. 125–178.
- Hvizdoš, P., Puchý, V., Duszová, A., and Dusza, J. (2010). Tribological behavior of carbon nanofiber-zirconia composite. *Scr. Mater.* 63, 254–257.
- Hvizdoš, P., Puchý, V., Duszová, A., Dusza, J., and Balázs, C. (2012). Tribological and electrical properties of ceramic matrix composites with carbon nanotubes. *Ceram. Int.* 38, 5669–5676.
- Hwang, S.-L., and Chen, I.-W. (1990). Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 3269–3277.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56–58.

- Inam, F., Yan, H., Jayaseelan, D.D., Peijs, T., and Reece, M.J. (2010). Electrically conductive alumina-carbon nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 153–157.
- Inam, F. (2009). Development of Ceramic-Carbon Nanotube (CNT) Nanocomposites. Tesis doctoral. School of Engineering and Materials Science Queen Mary. University of London.
- Jang, B.-K., Tsuda, K., and Sakka, Y. (2011). Alignment of Carbon Nanofibers in the Al₂O₃ Matrix under a Magnetic Field. *Mater. Trans.* 52, 572–575.
- Jiménez Melendo, M., and Domínguez Rodríguez, A. (1991). Materiales cerámicos tenaces a base de ZrO₂: microestructura y propiedades mecánicas. *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.* 30, 157–164.
- Kang, S.-J.L. (2005). Sintering [recurso electrónico] densification, grain growth, and microstructure (Países Bajos; Estados Unidos; Reino Unido: Elsevier/Butterworth-Heinemann).
- Karch, J., Birringer, R., and Gleiter, H. (1987). Ceramics ductile at low temperature. *Nature* 330, 556–558.
- Kasperski, A., Weibel, A., Estournès, C., Laurent, C., and Peigney, A. (2013a). Preparation-microstructure-property relationships in double-walled carbon nanotubes/alumina composites. *Carbon* 53, 62–72.
- Kasperski, A., Weibel, A., Alkattan, D., Estournès, C., Turq, V., Laurent, C., and Peigney, A. (2013b). Microhardness and friction coefficient of multi-walled carbon nanotube-yttria-stabilized ZrO₂ composites prepared by spark plasma sintering. *Scr. Mater.* 69, 338–341.
- Kastner, J., Pichler, T., Kuzmany, H., Curran, S., Blau, W., Weldon, D.N., Delamesiere, M., Draper, S., and Zandbergen, H. (1994). Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 221, 53–58.
- Katagiri, G., Ishida, H., and Ishitani, A. (1988). Raman spectra of graphite edge planes. *Carbon* 26, 565–571.
- Kaufman, J.H., Metin, S., and Saperstein, D.D. (1989). Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands. *Phys. Rev. B* 39, 13053–13060.
- Kern, F., Palmero, P., Marro, F.G., and Mestra, A. (2015). Processing of alumina-zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance. *Ceram. Int.* 41, 889–898.
- Kim, H.T., and Han, Y.H. (2004). Sintering of nanocrystalline BaTiO₃. *Ceram. Int.* 30, 1719–1723.

- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., and McEuen, P.L. (2001). Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 87.
- Kim, Y.A., Hayashi, T., Endo, M., Kaburagi, Y., Tsukada, T., Shan, J., Osato, K., and Tsuruoka, S. (2005). Synthesis and structural characterization of thin multi-walled carbon nanotubes with a partially faceted cross section by a floating reactant method. *Carbon* 43, 2243–2250.
- Kingery, W.D., Pappis, J., Doty, M.E., and Hill, D.C. (1959). Oxygen Ion Mobility in Cubic $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$. *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 393–398.
- Kingery W.D., Bowen H.K., and Uhlmann D.R. (1961). Introduction to Ceramics (Kingery, W. D.). *J. Chem. Educ.* 38, A548.
- Klug, H.P., and Alexander, L.E. (1974). X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials (Wiley).
- Kumagai, T. (2013). Estimation of Stress Exponent and Activation Energy for Rapid Densification of 8 mol% Yttria-Stabilized Zirconia Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 852–858.
- Ladd, M., and Palmer, R. (2013). Structure Determination by X-ray Crystallography: Analysis by X-rays and Neutrons (Springer US).
- Lai, S.H., Chen, Y.L., Chan, L.H., Pan, Y.M., Liu, X.W., and Shih, H.C. (2003). The crystalline properties of carbon nitride nanotubes synthesized by electron cyclotron resonance plasma. *Thin Solid Films* 444, 38–43.
- Laurent, C., Peigney, A., Dumortier, O., and Rousset, A. (1998). Carbon nanotubes–Fe–Alumina nanocomposites. Part II: microstructure and mechanical properties of the hot-Pressed composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 2005–2013.
- Lawn, B.R., Padture, N.P., Cai, H., and Guiberteau, F. (1994). Making ceramics “ductile.” *Science* 263, 1114–1116.
- Lee, I.G., and Chen, I.W. (1987). Sintering and grain growth in tetragonal and cubic zirconia. *Sintering'87* 1, 340–345.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., and Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321, 385–388.
- Li, Chen, and Penner-Hahn (1993a). X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures. *Phys. Rev. B Condens. Matter* 48, 10063–10073.
- Li, Chen, and Penner-Hahn (1993b). X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. III. Static distortion and thermal distortion. *Phys. Rev. B Condens. Matter* 48, 10082–10089.

- Li, P., Chen, I.-W., and Penner-Hahn, J.E. (1994). Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1281–1288.
- Li, Y.-S., Liao, J.-L., Wang, S.-Y., and Chiang, W.-H. (2016). Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of graphene nanoribbons. *Sci. Rep.* 6.
- Lifshin, E. (1999). *X-Ray Characterization of Materials. X-Ray Charact. Mater.* Eric Lifshin Ed. Pp 278 ISBN 3-527-29657-3 Wiley-VCH Sept. 1999.
- Liu, Y., and Lao, L.E. (2006). Structural and electrical properties of ZnO-doped 8 mol% yttria-stabilized zirconia. *Solid State Ion.* 177, 159–163.
- Liu, J., Rinzler, A.G., Dai, H., Hafner, J.H., Kelley, B., Boul, P.J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., Huffman, C.B., et al. (1998). Fullerene pipes. *Science* 280, 1253–1256.
- Lóh, N.J., Simão, L., Faller, C.A., De Noni, A., and Montedo, O.R.K. (2016). A review of two-step sintering for ceramics. *Ceram. Int.* 42, 12556–12572.
- Lu, C., Su, F., and Hu, S. (2008). Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 254, 7035–7041.
- Lu, J., Wang, G., Sun, L., Gao, F., Yu, F., Zhou, H., and Wang, G. (2012). Direct synthesis and characterization of carbon nanotube films prepared by premixed ethanol flame. *Adv. Mater. Res.* 479–481, 569–573.
- Luengo López, Ó. (2008). Estudio tribológico de fricción y desgaste de capas de aleación NiP.
- Mahato, N., Nisar, A., Mohapatra, P., Rawat, S., Ariharan, S., and Balani, K. (2017). Effect of far-field stresses and residual stresses incorporation in predicting fracture toughness of carbon nanotube reinforced yttria stabilized zirconia. *J. Appl. Phys.* 122, 145104.
- Mari E. A. (1998). *Los materiales cerámicos: Un enfoque unificador sobre las cerámicas tradicionales y avanzadas, los vidrios, los cementos, los refractarios y otros materiales inorgánicos no metálicos* (Buenos Aires, Argentina.: Alsina).
- Marshall, M.W., Popa-Nita, S., and Shapter, J.G. (2006). Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process. *Carbon* 44, 1137–1141.
- Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C., and Castaño, V.M. (2010). Carbon nanotubes composites: Processing, grafting and mechanical and thermal properties. *Curr. Nanosci.* 6, 12–39.

- Matsui, K., Yoshida, H., and Ikuhara, Y. (2008). Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals. *Acta Mater.* 56, 1315–1325.
- Mayo, M.J., Siegel, R.W., and Narayanasamy, A. (1990). Mechanical Properties of Nanophase TiO₂ as Determined by Nanoindentation. *J. Mater. Res.* 5, 1073–1082.
- Mazaheri, M., Zahedi, A.M., and Hejazi, M.M. (2008). Processing of nanocrystalline 8mol% yttria-stabilized zirconia by conventional, microwave-assisted and two-step sintering. *Mater. Sci. Eng. A* 492, 261–267.
- Mazaheri, M., Valefi, M., Hesabi, Z.R., and Sadrnezhad, S.K. (2009a). Two-step sintering of nanocrystalline 8Y₂O₃ stabilized ZrO₂ synthesized by glycine nitrate process. *Ceram. Int.* 35, 13–20.
- Mazaheri, M., Simchi, A., Dourandish, M., and Golestani-Fard, F. (2009b). Master sintering curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts. *Ceram. Int.* 35, 547–554.
- Mazaheri, M., Mari, D., Hesabi, Z.R., Schaller, R., and Fantozzi, G. (2011). Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature. *Compos. Sci. Technol.* 71, 939–945.
- Melk, L., Roa Rovira, J.J., Antti, M.-L., and Anglada, M. (2015a). Coefficient of friction and wear resistance of zirconia-MWCNTs composites. *Ceram. Int.* 41, 459–468.
- Melk, L., Roa Rovira, J.J., García-Marro, F., Antti, M.-L., Milsom, B., Reece, M.J., and Anglada, M. (2015b). Nanoindentation and fracture toughness of nanostructured zirconia/multi-walled carbon nanotube composites. *Ceram. Int.* 41, 2453–2461.
- Melk, L. (2016). Processing and Properties of Zirconia-CNT Composites. Universitat Politècnica de Catalunya and Luleå University of Technology.
- Mintmire, J.W., Dunlap, B.I., and White, C.T. (1992). Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.* 68, 631–634.
- Mohapatra, P., Rawat, S., Mahato, N., and Balani, K. (2015). Restriction of Phase Transformation in Carbon Nanotube-Reinforced Yttria-Stabilized Zirconia. *Metall. Mater. Trans. A* 46, 2965–2974.
- Motchelaho, M.A.M., Xiong, H., Moyo, M., Jewell, L.L., and Coville, N.J. (2011). Effect of acid treatment on the surface of multiwalled carbon nanotubes prepared from Fe-Co supported on CaCO₃: Correlation with Fischer-Tropsch catalyst activity. *J. Mol. Catal. Chem.* 335, 189–198.
- Muñoz-Tabares, J.A. (2012). Una visión general de los cerámicos de circonia – Estructura, propiedades y aplicaciones. *Rev. Colom. Mater* 2, 1–18.

Narváez, J., Cabrera-López, J., A Vargas-Zapata, R., and Paez, J. (2007). Obtención de Nanopartículas de ZrO_2 Dopado con Y_2O_3 Utilizando Rutas Químicas. *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 27, 124–134.

Niihara, K. (1991). New design concept of structural ceramics. Ceramic nanocomposites. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi* *Journal Ceram. Soc. Jpn.* 99, 974–982.

Niihara, K., Morena, R., and Hasselman, D.P.H. (1982). Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J. Mater. Sci. Lett.* 1, 13–16.

Ning, J., Zhang, J., Pan, Y., and Guo, J. (2003). Fabrication and mechanical properties of SiO_2 matrix composites reinforced by carbon nanotube. *Mater. Sci. Eng. A* 357, 392–396.

Nishikiori, H., Tanigaki, T., Endo, M., and Fujii, T. (2014). Quantitative characterization of acidic groups on acid-treated multi-walled carbon nanotubes using 1-aminopyrene as a fluorescent probe. *Carbon* 66, 560–566.

Nix, W.D., and Gao, H. (1998). Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 46, 411–425.

Okpalugo, T.I.T., Papakonstantinou, P., Murphy, H., McLaughlin, J., and Brown, N.M.. (2005). Oxidative functionalization of carbon nanotubes in atmospheric pressure filamentary dielectric barrier discharge (APDBD). *Carbon* 43, 2951–2959.

Oliver, W.C., and Pharr, G.M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7, 1564–1583.

Otero, F., Martínez, X., Oller, S., and Salomón, O. (2012). Study and prediction of the mechanical performance of a nanotube-reinforced composite. *Compos. Struct.* 94, 2920–2930.

Parlinski, K., Li, Z.Q., and Kawazoe, Y. (1997). First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO_2 . *Phys. Rev. Lett.* 78, 4063–4066.

Peigney, A., Laurent, C., and Rousset, A. (1997). Synthesis and Characterization of Alumina Matrix Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Key Eng. Mater.* 132–136, 743–746.

Pena, P., and Luis Rodríguez, J. (2011). Obtención de materiales de magnesia – circonato cálcico – silicato dicálcico por sinterización reactiva de mezclas de dolomita – circón. Estudio del procesamiento. *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.* 40.

Petrucci, R.H., Harwood, W.S., and Herring, F.G. (2002). General chemistry: principles and modern applications (Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall).

Porwal, H., Grasso, S., and Reece, M.J. (2013). Review of graphene-ceramic matrix composites. *Adv. Appl. Ceram.* 112, 443–454.

Poyato, R., Gallardo-López, A., Gutiérrez-Mora, F., Morales-Rodríguez, A., Muñoz, A., and Domínguez-Rodríguez, A. (2014). Effect of high SWNT content on the room temperature mechanical properties of fully dense 3YTZP/SWNT composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, 1571–1579.

Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., and Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis – review. *J. Mater. Chem.* 21, 15872–15884.

Puchy, V., Hvizdos, P., Dusza, J., Kovac, F., Inam, F., and Reece, M.J. (2013). Wear resistance of Al₂O₃-CNT ceramic nanocomposites at room and high temperatures. *Ceram. Int.* 39, 5821–5826.

Quiñones, and Lee (2001). Zirconia en polvo de alta área superficial: influencia de los parámetros de síntesis. *Rev. Lat. Am. Metal. Mater.* 21, 12–17.

Radushkevich, and Lukyanovich, V.M. (1952). The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst. *Russ. J. Phys. Chem.* 26, 88–95.

Rajeswari, K., Hareesh, U.S., Subasri, R., Chakravarty, D., and Johnson, R. (2010). Comparative evaluation of spark plasma (SPS), microwave (MWS), two stage sintering (TSS) and conventional sintering (CRH) on the densification and micro structural evolution of fully stabilized zirconia ceramics. *Sci. Sinter.* 42, 259–267.

Rajeswari, K., Padhi, S., Reddy, A.R.S., Johnson, R., and Das, D. (2013). Studies on sintering kinetics and correlation with the sinterability of 8Y zirconia ceramics based on the dilatometric shrinkage curves. *Ceram. Int.* 39, 4985–4990.

Rendtorff Birrer, N. M. (2009). Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

Rendtorff N.M., Garrido, L., and Aglietti, E.F. (2010). Porosidad y módulo de elasticidad de cerámicos porosos obtenidos a partir de t-ZrO₂ y almidón. In *Actas de IBEROMET IX. X SAM/CONAMET*, (Viña del mar, Chile), p.

Rice R.W. (1998). *Porosity of Ceramics: Properties and Applications* (CRC Press).

Richerson, D., Richerson, D.W., and Lee, W.E. (2005). *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, Third Edition (CRC Press).

Rico, A., Garrido, M.A., Otero, E., and Rodríguez, J. (2007). Nanoindentación en materiales cerámicos: efecto de la carga y de la geometría del indentador. *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.* 46, 253–258.

- Riggs, J.E., Walker, D.B., Carroll, D.L., and Sun, Y.-P. (2000). Optical Limiting Properties of Suspended and Solubilized Carbon Nanotubes §. *J. Phys. Chem. B* 104, 7071–7076.
- Rishabh, A., Joshi, M.R., and Balani, K. (2010). Fractal model for estimating fracture toughness of carbon nanotube reinforced aluminum oxide. *J. Appl. Phys.* 107, 123532.
- Rosca, I.D., Watari, F., Uo, M., and Akasaka, T. (2005). Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon* 43, 3124–3131.
- Ruoff, R.S., and Lorents, D.C. (1995). Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon* 33, 925–930.
- Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M.S. (1992). Electronic structure of graphene tubules based on C 60. *Phys. Rev. B* 46, 1804–1811.
- Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A., and Dresselhaus, M.S. (2011). Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* 60, 413–550.
- Sarkar, S., and Das, P.K. (2012). Temperature and load dependent mechanical properties of pressureless sintered carbon nanotube/alumina nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 531, 61–69.
- Sarkar, S., and Das, P.K. (2014a). Dry sliding wear characteristics of carbon nanotube/alumina nanocomposites under a sharp pyramidal indenter. *Ceram. Int.* 40, 13971–13978.
- Sarkar, S., and Das, P.K. (2014b). Role of interface on electrical conductivity of carbon nanotube/alumina nanocomposite. *Ceram. Int.* 40, 2723–2729.
- Satishkumar, B.C., Govindaraj, A., Mofokeng, J., Subbanna, G.N., and Rao, C.N.R. (1996). Novel experiments with carbon nanotubes: Opening, filling, closing and functionalizing nanotubes. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 29, 4925–4934.
- Sheldon, B.W., and Curtin, W.A. (2004). Nanoceramic composites: tough to test. *Nat. Mater.* 3, 505–506.
- Shi, J.L., Ruan, M.L., and Yen, T.S. (1996). Crystallite growth in yttria-doped superfine zirconia powders and their compacts: A comparison between Y-TZP and YSZ. *Ceram. Int.* 22, 137–142.
- Sivakumar, R., Guo, S., Nishimura, T., and Kagawa, Y. (2007). Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites. *Scr. Mater.* 56, 265–268.
- Smirnov, M., Mirgorodsky, A., and Guinebrière, R. (2003). Phenomenological theory of lattice dynamics and polymorphism of ZrO_2 . *Phys. Rev. B* 68, 104106.

- Soyez, G., Eastman, J.A., Thompson, L.J., Bai, G.-R., Baldo, P.M., McCormick, A.W., DiMelfi, R.J., Elmustafa, A.A., Tambwe, M.F., and Stone, D.S. (2000). Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 77, 1155–1157.
- Srolovitz, D.J., Eykholt, R., Barnett, D.M., and Hirth, J.P. (1987). Moving discommensurations interacting with diffusing impurities. *Phys. Rev. B* 35, 6107–6121.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T., and Ruoff, R.S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature* 442, 282–286.
- Stobinski, L., Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Biniak, S., Trykowski, G., and Judek, J. (2010). Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *J. Alloys Compd.* 501, 77–84.
- Stoller, M.D., Park, S., Yanwu, Z., An, J., and Ruoff, R.S. (2008). Graphene-Based ultracapacitors. *Nano Lett.* 8, 3498–3502.
- Su, H., and Johnson, D.L. (1996). Master sintering curve: A practical approach to sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 3211–3217.
- Suárez, G., Sakka, Y., Suzuki, T.S., Uchikoshi, T., and Aglietti, E.F. (2009a). Effect of bead-milling treatment on the dispersion of tetragonal zirconia nanopowder and improvements of two-step sintering. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal Ceram. Soc. Jpn.* 117, 470–474.
- Suárez, G., Sakka, Y., Suzuki, T.S., Uchikoshi, T., Zhu, X., and Aglietti, E.F. (2009b). Effect of starting powders on the sintering of nanostructured. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10.
- Suárez, G., Rendtorff, N.M., Scian, A.N., and Aglietti, E.F. (2013a). Isothermal sintering kinetic of 3YTZ and 8YSZ: Cation diffusion. *Ceram. Int.* 39, 261–268.
- Suárez, G., Jang, B.-K., Aglietti, E.F., and Sakka, Y. (2013b). Fabrication of dense ZrO₂/CNT composites: Influence of bead-milling treatment. *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.* 44, 4374–4381.
- Suárez, G., G. (2010). Procesamiento coloidal y sinterización de materiales cerámicos de zirconia. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.
- Suh, M.-S., Chae, Y.-H., and Kim, S.-S. (2008). Friction and wear behavior of structural ceramics sliding against zirconia. *Wear* 264, 800–806.
- Sun, J., Gao, L., and Li, W. (2002). Colloidal Processing of Carbon Nanotube/Alumina Composites. *Chem. Mater.* 14, 5169–5172.
- Sun, J., Gao, L., Iwasa, M., Nakayama, T., and Niihara, K. (2005). Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites. *Ceram. Int.* 31, 1131–1134.

- Tabares, J.A.M. (2012). Una visión general de los cerámicos de zircona – Estructura, propiedades y aplicaciones. *Rev. Colomb. Mater.*
- Terrones, M. (2004). Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *Int. Mater. Rev.* 49, 325–377.
- Thostenson, E.T., Ren, Z., and Chou, T.-W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. *Compos. Sci. Technol.* 61, 1899–1912.
- Tiwari, D., Basu, B., and Biswas, K. (2009). Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 35, 699–708.
- Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W., and Gibson, J.M. (1996). Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* 381, 678–680.
- Tsang, S.C., Chen, Y.K., Harris, P.J.F., and Green, M.L.H. (1994). A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* 372, 159–162.
- Tschapek, M., Sanchez, R.M.T., and Wasowski, C. (1989). Handy methods for determining the isoelectric point of soils. *Z. Für Pflanzenernähr. Bodenk.* 152, 73–76.
- Tsuda, K., and Sakka, Y. (2009). Simultaneous alignment and micropatterning of carbon nanotubes using modulated magnetic field. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10, 014603.
- Ukai, T., Sekino, T., Hirvonen, A.T., Tanaka, N., Kusunose, T., Nakayama, T., and Niihara, K. (2006). Preparation and Electrical Properties of Carbon Nanotubes Dispersed Zirconia Nanocomposites. *Key Eng. Mater.* 317–318, 661–664.
- Walker, L.S., Marotto, V.R., Rafiee, M.A., Koratkar, N., and Corral, E.L. (2011). Toughening in graphene ceramic composites. *ACS Nano* 5, 3182–3190.
- Wang, S.-Y., and Teng, M.-H. (2010). Why a master sintering curve model can be applied to the sintering of nano-sized particles? *J. Alloys Compd.* 504, S336–S339.
- Wang, X., Padture, N.P., and Tanaka, H. (2004). Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites. *Nat. Mater.* 3, 539–544.
- Wang, X., Zhi, L., and Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* 8, 323–327.
- Wang, X.-H., Chen, P.-L., and Chen, I.-W. (2006). Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. *Y2O3*. *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 431–437.
- Weber, B.C., Garrett, H.J., Mauer, F.A., and Schwartz, M.A. (1956). Observations on the Stabilization of Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 39, 197–206.

Winterer, M., Nitsche, R., Redfern, S.A.T., Schmahl, W.W., and Hahn, H. (1995). Phase stability in nanostructured and coarse grained zirconia at high pressures. *Nanostructured Mater.* 5, 679–688.

Wolff, C., Mercier, S., Couque, H., and Molinari, A. (2012). Modeling of conventional hot compaction and Spark Plasma Sintering based on modified micromechanical models of porous materials. *Mech. Mater.* 49, 72–91.

Wu, J., Wei, X., Padture, N.P., Klemens, P.G., Gell, M., García, E., Miranzo, P., and Osendi, M.I. (2004). Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 3031–3035.

Xia, Z., Riester, L., Curtin, W.A., Li, H., Sheldon, B.W., Liang, J., Chang, B., and Xu, J.M. (2004). Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites. *Acta Mater.* 52, 931–944.

Xiang, N., Song, R.G., Xu, P., Wang, C., Zhuang, J.J., and Zheng, X.H. (2016). Characterisation of micrometre- and nanostructured atmospheric plasma sprayed zirconia–8%yttria thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Technol.* 32, 593–601.

Yamamoto, G., and Hashi, T. (2012). Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composite Materials. In *Composites and Their Properties*, N. Hu, ed. (InTech), p.

Yamamoto, G., Omori, M., Hashida, T., and Kimura, H. (2008). A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties. *Nanotechnology* 19, 315708 (7pp).

Yu, M.-F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F., and Ruoff, R.S. (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science* 287, 637–640.

Yu, P.C., Li, Q.F., Fuh, J.Y.H., Li, T., and Lu, L. (2007). Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding. *J. Mater. Process. Technol.* 192–193, 312–318.

Zapata-Solvas, E., Gómez-García, D., and Domínguez-Rodríguez, A. (2012). Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 3001–3020.

Zender, Leistner, H., and Searle, H.R. (1990). ZrO₂ materials for application in the ceramics industry. *FREIBURG/B.* 39, 33–36.

Zhan, G.-D., and Mukherjee, A.K. (2004). Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1, 161–171.

Zhan, G.-D., Kuntz, J.D., Wan, J., and Mukherjee, A.K. (2003a). Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites. *Nat. Mater.* 2, 38–42.

- Zhan, G.-D., Kuntz, J.D., Garay, J.E., and Mukherjee, A.K. (2003b). Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 83, 1228–1230.
- Zhang, J., Zou, H., Qing, Q., Yang, Y., Li, Q., Liu, Z., Guo, X., and Du, Z. (2003). Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 107, 3712–3718.
- Zhao, B., Hu, H., Yu, A., Perea, D., and Haddon, R.C. (2005). Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotube Graft Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8197–8203.
- Zhou, J.P., Gong, Q.M., Yuan, K.Y., Wu, J.J., Chen, Y. fang, Li, C.S., and Liang, J. (2009). The effects of multiwalled carbon nanotubes on the hot-pressed 3mol% yttria stabilized zirconia ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 520, 153–157.
- Zhou, W., Sasaki, S., and Kawasaki, A. (2014). Effective control of nanodefects in multiwalled carbon nanotubes by acid treatment. *Carbon* 78, 121–129.
- Zhu, Y., Yi, T., Zheng, B., and Cao, L. (1999). The interaction of C60 fullerene and carbon nanotube with Ar ion beam. *Appl. Surf. Sci.* 137, 83–90.
- Zhu, Y.-F., Shi, L., Liang, J., Hui, D., and Lau, K. (2008). Synthesis of zirconia nanoparticles on carbon nanotubes and their potential for enhancing the fracture toughness of alumina ceramics. *Compos. Part B Eng.* 39, 1136–1141.
- Živcová, Z., Černý, M., Pabst, W., and Gregorová, E. (2009). Elastic properties of porous oxide ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 2765–2771.

Apéndice I

AI.1. Cálculo de la densidad de los compositos de ZrO_2 +1%NTC

Tabla A.1: Concentraciones de ZrO_2 y NTC en un composito y sus respectivas densidades.

	ZrO_2	NTC
Contenido en masa (g)	99	1
Densidad (g/cm^3)	5,9	2

Volumen = masa/densidad

Volumen de ZrO_2 = $99 \text{ g} / (5,9 \text{ g}/\text{cm}^3) = 16,78 \text{ cm}^3$

Volumen de NTC = $1 \text{ g} / (2 \text{ g}/\text{cm}^3) = 0,5 \text{ cm}^3$

Volumen total: $16,78 \text{ cm}^3 + 0,5 \text{ cm}^3 = 17,28 \text{ cm}^3$

Fracción volumétrica ZrO_2 (V_{ZrO_2}):

Volumen de ZrO_2 /Volumen total = $16,78 \text{ cm}^3 / 17,28 \text{ cm}^3 = 0,971$

Fracción volumétrica NTC (V_{NTC}):

Volumen de NTC/Volumen total = $0,5 \text{ cm}^3 / 17,28 \text{ cm}^3 = 0,029$

Densidad teórica calculada de los compositos 8YZ-NTC:

$$d_{\text{CT}} = \sum V_i d_i = V_{\text{ZrO}_2} * d_{\text{ZrO}_2} + V_{\text{NTC}} * d_{\text{NTC}}$$

$$d_{\text{CT}} = 0,971 * 5,9 \text{ g}/\text{cm}^3 + 0,029 * 2 \text{ g}/\text{cm}^3 = 5,79 \text{ g}/\text{cm}^3$$

AI.2. Cálculo de la masa a introducir en SPS

Diámetro de la pieza (ϕ) = 25 mm

Alto de la pieza (h) = 4 mm

$$V_{\text{pieza}} = \pi * (\phi^2/4) * h = \pi * (25^2 \text{ mm}^2/4) * 4 \text{ mm} = 1963 \text{ mm}^3 = 0,1963 \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{pieza}} = V_{\text{pieza}} * d_{\text{CT}} = 11,37 \text{ g}$$

Apéndice II

Tenacidad a la fractura por el método de indentación (K_{IC}) de materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS a 1200°C

Se determinó la tenacidad a la fractura (K_{IC}) por el método de indentación en los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130 sinterizados a 1200°C por SPS. En la Tabla A.II.1 se muestran los valores de esta propiedad.

Tabla A.2: Tenacidad a la fractura (K_{IC}) de 8YZ y 8YZ-NTC130 sinterizados por SPS a 1200°C.

Material	K_{IC} (Mpa·m ^{1/2})
8YZ	2,6 ± 0,5
8YZ-NTC130	3,2 ± 0,5

Así como ocurrió con lo materiales sinterizados por SPS a 1300°C, se observa que la tenacidad a la fractura en el compuesto se ve incrementada con respecto al material 8YZ, en un ~23%. Es decir, que a esta temperatura el material 8YZ que contiene nanotubos de carbono también se vuelve más resistente a la propagación de grietas. En comparación con los materiales sinterizados a 1300°C, la K_{IC} es mayor tanto para 8YZ como 8YZ-NTC130 (Figura A.1).

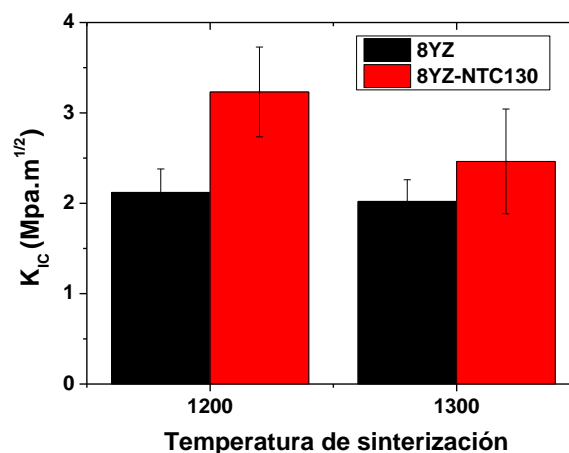


Figura A.1: Tenacidad (K_{IC}) en función de la temperatura de sinterización de los materiales 8YZ y 8YZ-NTC130.

Apéndice III

Análisis de la composición por espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Se analizó mediante EDS uno de los aglomerados desprendidos durante el desgaste a 10 N del material 8YZ-NTC130. En la Figura A.2 se muestra la zona analizada del aglomerado y su respectivo espectro EDS.

Se encontró que la partícula está compuesta por Zr, Y y C. La presencia de este último hace pensar que se trata de una partícula formada por el composito 8YZ-NTC130 y no por el material de ZrO_2 utilizado para realizar el ensayo de desgaste.

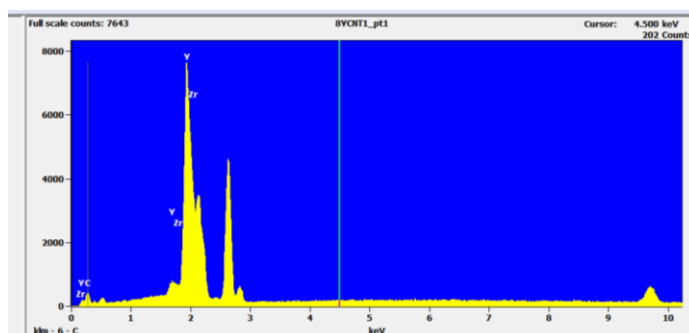
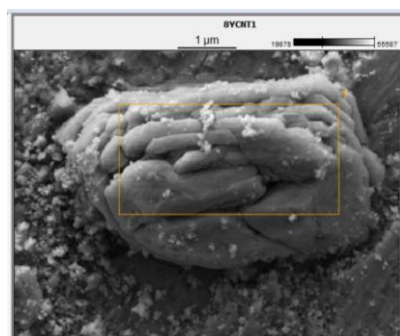


Figura A.2: Análisis MEB/EDS de una de las partículas de gran tamaño observadas en el material 8YZ-NTC130.

Apéndice IV

Trabajos publicados en revistas periódicas

Sofía Gómez, Nicolás M. Rendtorff, Esteban F. Aglietti, Yoshio Sakka, Gustavo Suarez. Intensity of sulfonitric treatment on multiwall carbon nanotubes. Chemical Physics Letters. Oxford, UK. (2017) vol. 689 p135-141. ISSN 0009-2614.

Nicolás Rendtorff, **Sofía Gómez**, Matías Gauna, María Susana Conconi, Gustavo Suárez, Esteban Aglietti. Dense mullite-zirconia-zirconium titanate ceramic composites by reaction sintering. Ceramics International. Oxford: Elsevier Sci Ltd. (2016) vol. 42. p1563-1572. ISSN 0272-8842.

Sofía Gómez, Nicolás Rendtorff, Esteban Aglietti, Yoshio Sakka, Gustavo Suárez. Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment. Applied Surface Science. Amsterdam: Elsevier Science BV. (2016) vol. 379. p264 - 269. ISSN 0169-4332.

Sofía Gómez, Gustavo Suárez, Nicolás Rendtorff, Esteban Aglietti. Relation between mechanical and textural properties of dense materials of tetragonal and cubic zirconia. Science of Sintering.: Int Inst Science Sintering (I I S S). (2015) vol. 48. p119-130. ISSN 0350-820X.

Matías Gauna, María Susana Conconi, **Sofía Gómez**, Gustavo Suárez, Esteban Aglietti, Nicolás Rendtorff. Monoclinic - Tetragonal Zirconia quantification of commercial nanopowder mixtures by XRD and DTA. Ceramics-Silikáty. Praga: Inst Chemical Technology. (2015) vol. 59. p318-325. ISSN 0862-5468.